Ueber

die elektrolytische Reduktion von Titansalzen.

Deren Anwendung als Ueberträger bei der elektrolytischen Reduktion organischer Körper.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde

eines

Doktors der technischen Wissenschaften

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

Referent: **Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.** Korreferent: **Prof. Dr. Gustav Schultz**

.....

Vorgelegt von

Diplom-Ingenieur **Julius Philipp Kohl**

aus Spesbach (Rheinpfalz).

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Dezember 1909.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Plieningen.
Druck von Friedrich Find.
1910.

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555409_0071

Die vorliegende Arbeit wurde im elektrochemischen Laboratorium der K. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Ich möchte auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer *Herrn Professor Dr. Hofer* meinen herzlichsten Dank aussprechen für die Ueberweisung dieser Arbeit und für das Wohlwollen und die freundliche Unterstützung, die ich während meiner Studienzeit und insbesondere bei Ausführung der Arbeit von seiner Seite erfahren durfte.

Ebenso sei mir gestattet dem Vorstand des Laboratoriums *Herrn Professor Dr. Muthmann* für sein freundliches Interesse, das er mir entgegenbrachte, meinen besten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Von verschiedenen Forschern ist schon öfters die Elektrolyse benützt worden, um Salze des vierwertigen Titans zu reduzieren. Besonders *Piccini* hat sich eingehend damit beschäftigt und eine Reihe von Salzen des dreiwertigen Titans durch Reduktion dargestellt. Er hat Doppelfluoride des dreiwertigen Titans durch Reduktion der betreffenden Fluortitanate gewonnen (Ber. 16. 3060) und ebenso Alaune des Titans, wie den Cäsiumtitanalaun (Zts. f. anorg. Ch. 17. 355). Die Reduktion des Titantetrachlarids untersuchte *E. Polidori* (Zts. anorg. Ch. 19. 306) und *Stähler*[1]) hat nach dem Verfahren von *Polidori* auch das Bromid und Jodid des 3wertigen Titans dargestellt. Selbst im Handel finden sich schon Präparate des 3wertigen Titans besonders in der Form von Titantrichloridlösungen und von Natriumtitansesquisulfat (Ber. 36. 166).

Eine systematische Untersuchung der Vorgänge bei der elektrolytischen Reduktion von Titanverbindungen lag bisher nicht vor. Die Aufgabe, diese Lücke auszufüllen, wurde mir von Herrn Professor Dr. *Hofer* übertragen, und zwar sollten nicht nur die elektrolytischen Vorgänge durch Messung von Stromausbeuten und Potentialen verfolgt, sondern es sollte auch geprüft werden, ob sich Titanverbindungen als Wasserstoffüberträger bei der elektrolytischen Reduktion von organischen Körpern eignen. Den Untersuchungen wurden sowohl das Chlorid, wie das Sulfat des 4wertigen Titans unterworfen und die Reduktion mit verschiedenen Kathodenmaterialien durchgeführt. Die dabei erhaltenen Resultate sind im folgenden experimentellen Teil niedergelegt.

[1]) Ber. 37. 4405.

Während der Ausführung der Arbeit erschien auch eine Abhandlung von *Diethelm-Förster* (Ztr. phys. Ch. 62. 129) über die Reduktion von Titansulfatlösungen, welche sich in anderer Absicht mit dem gleichen Thema beschäftigte. Soweit die Resultate dieser Arbeit mit dem der vorliegenden sich berühren, ergibt sich eine genügende Uebereinstimmung derselben.

I. Teil.

Reduktion von Titansalzen.

Die Titansalze, welche zu den Reduktionsversuchen verwendet wurden, stellte ich mir selbst her. Zur Darstellung des Titantetrachlorids bediente ich mich der von *v. d. Pfordten*[1]) angegebenen Vorschrift, nach welcher Rutil mit Kohle im Chlorstrom geglüht wird. Das dabei erhaltene unreine Titanchlorid wurde mehrmals fraktioniert und nach den Angaben desselben Forschers durch Behandlung mit Natriumamalgam vollständig gereinigt. Da diese Methode sehr umständlich ist, benützte ich später zur Gewinnung des Titanchlorids reine Titansäure von *Kahlbaum,* welche in starker Salzsäure aufgelöst wurde.

Die Titansulfatlösung wurde teils aus Rutil, der zuerst auf reine Titansäure verarbeitet wurde[2]), teils aus der von *Kahlbaum* bezogenen Titansäure durch mehrmaliges teilweises Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure und durch vorsichtige Zugabe von Wasser zu dem gekühlten Rückstand hergestellt. Wie die Reduktionsversuche zeigten, weisen die auf beide Arten dargestellten Titansalze in ihrem Verhalten keine Verschiedenheiten auf.

Apparatur und Versuchsanordnung.

Die Konstruktion des Apparates ergab sich aus den folgenden Bedingungen, die bei der Untersuchung eingehalten werden mussten: 1) Die der Reduktion zu unterwerfende Lösung muss durch einen Rührer bewegt werden können, um die durch die Reduktion eintretenden Konzentrationsänderungen sofort auszugleichen. Da gleichzeitig Stromaus-

[1]) Ann. 237. 202.
[2]) Ann. 237. 207.

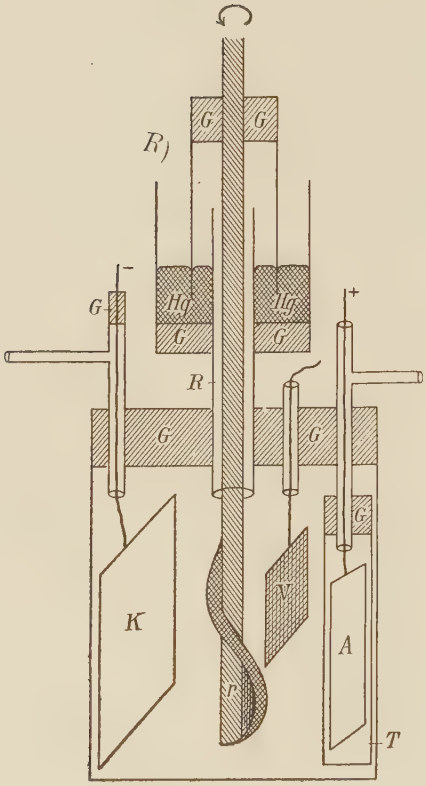
beutebestimmungen gemacht werden sollten, und ausserdem das Titanosalz vor dem Zutritt der Luft geschützt werden musste, war es nötig, dass der Rührer unter luftdichtem Abschluss stand. 2) Während der Reduktion war es erwünscht die bei Stromdurchgang herrschenden Kathodenpotentiale, sowie die Gleichgewichtspotentiale der Lösung zu messen. 3) Auch sollte die Möglichkeit bestehen, während der Elektrolyse Proben ans dem Elektrolyten zur Untersuchung zu nehmen.

Der Apparat hatte daher folgende Gestalt: Er bestand aus einem Glascylinder von 250 ccm Fassungsvermögen und wurde durch einen Gummistopfen verschlossen. In dem letzteren waren Bohrungen angebracht, durch welche zentral der luftdichte Rührer und seitlich die Röhren zur Einführung der Elektroden, zur Messung der Potentiale und zur Entnahme von Proben der Lösung angebracht waren. Die Platinanode befand sich in einer Tonzelle, die mit einem durchbohrten Gummistöpsel mit Glasrohr vollkommen gasdicht gegen den Kathodenraum abgeschlossen war. Durch dieses Glasrohr wurde der Anode der Strom mittels eines Platindrahtes zugeführt; es kommunizierte mit der Atmosphäre um die Anodengase entweichen zu lassen. Die Kathoden, welche je nach dem Zwecke des Versuches aus verschiedenen Metallblechen von 60 qcm einseitiger Oberfläche bestanden, erhielten den Strom durch einen angelöteten Draht zugeführt, der in einer, den Stopfen des Glascylinders durchsetzenden T-röhre mit einem kleinen Gumistöpsel luftdicht eingeführt war. Während der Elektrolyse entwickelter Wasserstoff konnte durch den seitlichen Ansatz der T-röhre entweichen, und wurde um ihn zu messen, in eine, mit der Röhre verbundene, graduierte Bürette geleitet. Für den Fall, dass diese Messung nicht ausgeführt werden sollte, verband ich das T-rohr mit einem unter Wasser mündenden gebogenen Glasrohr, sodass ein vollständiger Abschluss des Kathodenraums gegen Luft erzielt war. Die zur Messung der Gleichgewichtspotentiale benützte Elektrode bestand aus einem Platinnetz, das an einem Platindraht an-

geschweisst war. Gewöhnlich wurden zwei solcher Elektroden in die Lösung eingesenkt, von denen die eine blank, die andere platiniert war, damit durch den Vergleich der dabei erhaltenen Resultate eine Kontrolle über die Einstellung des Potentials gleich geschehen konnte. Die Platinzuleitungsdrähte zu den Vergleichselektroden waren in ein Glasrohr eingeschmolzen und durch Bohrungen des Gummistopfens gesteckt. Der Rührer war zentral angebracht, da sich bei dem immerhin sehr beschränkten Raum sonst keine energische Rührung hätte durchführen lassen. Diese Anordnung hatte allerdings den Nachteil, dass die Anode seitlich zu stehen kommt, und die einzelnen Oberflächenteile der Kathode nicht den gleichen Abstand von der Anode hatten. Dieser Fehler wurde aber dadurch möglichst gering gemacht, dass man die Breite der Kathode etwa gleich dem Durchmesser des Cylinders wählte und die Elektrode möglichst wenig gewölbt und soviel als möglich dem Rührer näherte. Was den gasdichten Abschluss des Rührers anbelangt, so wurde derselbe in der gleichen Weise hergestellt, wie bei dem von *Hofer* und *Moest* beschriebenen Apparate [1]; nur bestanden die Verschlussglocken nicht aus Eisen, sondern aus Glas.

Zur Bestimmung von Stromausbeuten wurde ein Knallgasvoltameter benutzt, welches natürlich mit dem Versuchsapparat in den gleichen Stromkreis eingeschaltet wurde. Das im Voltameter entwickelte Knallgas wurde ebenso wie der aus dem Kathodenraum entweichende Wasserstoff in je einer graduierten Bürette aufgefangen. Diese waren an ihrem unteren Ende durch einen Gummischlauch mit einem ca. 200 ccm fassenden kugelförmigen Gefäss verbunden, welches bei den Messungen der entwickelten Gasvolumina die Einstellung derselben auf den Druck der Atmosphäre ermöglichte. Die Gaszuführung zur Bürette, die an ihrem Ende einen Glashahn trug, geschah durch ein seitlich angeschlossenes T-rohr, dessen dritte Oeffnung mittelst Gummischlauch und Quetschhahn

[1]) Ann. 323. S. 297.

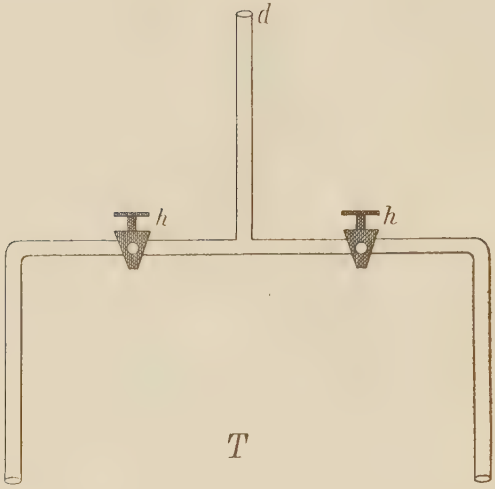


G Gummistopfen.
R gasdichte Rührung.
r Rührer.
K Kathode.
A Annode.
V Vergleichselektrode.
T Tonzelle.
Hg Quecksilber.

(Q) nach Belieben verschlossen werden konnte. Diese Einrichtung diente dazu, die Bürette nach Ausführung einer Messung wieder mit Wasser füllen zu können, ohne dass die Verbindung mit dem Voltameter unterbrochen werden musste.

Wie schon oben erwähnt wurde, mussten auch die kathodischen Potentiale und das Potential der Lösung gegen Platin gemessen werden. Um dies zu erreichen, wurde die Elektrode in der Titanlösung mit einer Normalelektrode zu einer Kombination zusammengestellt, deren elektromotorische Kraft gemessen wurde. Die elektrolytische Leitung der Kombination geschah in folgender Weise: Durch den Gummistopfen des Apparates waren zunächst 2 Glasröhren geführt, deren zu Kapillaren ausgezogene Enden an je einer Elektrode anlagen. Das andere Ende der Glasröhren wurde mit einem Schenkel des ⌐⌐-rohres (T) (s. Figur) verbunden, das mit seinem andern Schenkel in ein Becherglas eintauchte, welches eine bestimmte Zwischenflüssigkeit enthielt. In diese führte auch das Ansatzrohr der Normalelektrode. Als solche wurde bei den ersten Versuchen eine $\frac{n}{1}$ Kalomelelektrode benützt, deren Potential = — 0,277 Volt, auf die Wasserstoffelektrode bezogen, beträgt.

Dementsprechend war das Becherglas mit $\frac{n}{1}$ KCl als Zwischenflüssigkeit gefüllt. Wie die Figur (T) zeigt, hat das ⌐⌐-rohr zwei eingeschliffene Glashähne (h). Um das ⌐⌐-rohr zu füllen, wurde an dem Ansatzrohr (d) angesaugt und dabei ein Glashahn geöffnet, bis die Flüssigkeit bis zur Ansatzstelle gestiegen war, worauf der Hahn geschlossen und nach dem Oeffnen des zweiten Hahns die gleiche Operation



vorgenommen wurde. Da die beiden Glashähne nicht eingefettet waren, so liess sich die Potentialmessung auch bei geschlossenen Hähnen genau bewerkstelligen. Die Flüssigkeit, welche die Hähne benetzte, genügte, um den Strom zu leiten. Durch diese Anordnung wird verhütet, dass Zwischenflüssigkeit in den Elektrolyten überläuft oder umgekehrt. Ebenso ist eine Verunreinigung der Zwischenflüssigkeit durch den Elektrolyten ausgeschlossen, was im Interesse der Normalelektrode und einer exakten Messung unbedingt erforderlich ist. War nun die Kombination zusammengestellt, so konnte ihre elektromotorische Kraft gemessen werden, und aus dieser war dann das Potential der Titanlösung leicht zu berechnen.

Die elektromotorische Kraft der Kombination wurde nach dem Kompensationsverfahren von *Ostwald* bestimmt. Nach dieser Methode wurde im vorliegenden Falle ein Akkumulator mit einem in 9×100 und 10×10 Ohm eingeteilten Tausendohmwiderstand geschlossen. Da die Klemmenspannung eines Akkumulators, die für jeden Versuch genau bestimmt wurde, ca. 2 Volt beträgt, so ergibt diese Anordnung

die Möglichkeit, Spannungen von 0,02—2 Volt zu entnehmen. Die entnommenen Spannungen wurden gegen die Kombination geschaltet, und solange variiert, bis ein Nullinstrument — im vorliegenden Fall ein Kapillarelektrometer — Stromlosigkeit anzeigte. Die elektromotorische Kraft der Kombination ergibt sich aus dem eingeschalteten Widerstand und der Spannung des Akkumulators. Die Potentiale der Titanlösung berechnen sich durch Subtraktion des Potentials der verwendeten Normalelektrode von der bestimmten elektromotorischen Kraft der Kombination. Die Werte der Potentiale wurden stets auf Wasserstoff bezogen und ihr Vorzeigen gibt die Ladung der Lösung an.

Die zur Reduktion angewandte Stromstärke wurde mit einem im hundertstel Ampère eingeteilten Instrument von *Keiser* und *Schmidt* bestimmt.

Vor jedem Versuch wurden die Elektroden, sowohl Arbeits- als Vergleichselelektroden, sorgfältig gereinigt. Blanke Platinelektroden wurden in Säuren ausgekocht, evtl. anodisch polarisiert, mit Eisenrot poliert und ausgeglüht. Kamen platinierte Vergleichselektroden in Anwendung, so wurden diese genügend gewässert. War nun das Elektrodenmaterial so vorbereitet, dann wurde der Apparat zusammengestellt und mit der zu reduzierenden Lösung gefüllt. Um den Apparat auf seine Dichte zu prüfen, wurde, wie oben angegeben, der Kathodenraum mit einer mit Wasser gefüllten Bürette mittelst eines guten Schlauches in Verbindung gebracht und dann die Glaskugel tief gehalten. Wurde nach 5 Minuten in der Bürette keine Volumänderung beobachtet, dann wurde der Apparat als luftdicht angesehen. Danach wurde die Luft im Apparat mit Wasserstoff verdrängt und der Kathodenraum je nach dem Zwecke des Versuches gegen Luft abgeschlossen oder mit der Bürette verbunden. Hierauf wurde noch das von einer Turbine angetriebene Rührwerk in Bewegung gesetzt und der Strom eingeschaltet. Das während des Versuches an der Anode entstehende Chlor konnte durch das T-rohr leicht abgesaugt werden. Kamen grössere Strom-

stärken zur Anwendung, sodass sich der Elektrolyt hätte merklich erwärmen können, dann wurde im Wasserbad auf Zimmertemperatur abgekühlt. Die Normelelektrode wurde stets auf ihr Potential kontrolliert.

Reduktion des Titantetrachlorids.

Um eine Uebersicht über die Reduktion von Titanchlorid bei Anwendung verschiedener Stromdichten und verschiedener Metallkathoden zu erhalten, führte ich zuerst eine Anzahl von Stromausbeuteversuchen aus, wobei durch möglichst kurze Versuchsdauer eine wesentliche Aenderung in der Zusammensetzung der Lösung verhindert wurde und die erhaltenen Werte für praktisch gleiche Konzentrationen gelten hönnen. Die Lösung wurde aus Titanchlorid und 30 %iger Salzsäure bereitet, sodass der Titangehalt ungefähr 1,2 % betrug, die Lösung demnach 0,25 gr-atomar war. Als Kathodenmaterial wurde blankes Platin, Kupfer und Blei verwendet. Die Versuche mit Platin zeigten, dass eine 100 %ige Ausbeute nur bei geringen Stromdichten, bis zu 0,75 Amp. auftritt, während schon bei 1 Amp. Stromdichte gleichzeitig freier Wasserstoff entsteht und die Ausbeute auf 98,4 % sinkt. Zu dem Versuch mit der Kupferkathode, der natürlich mit einer frischen Titanchloridlösung angestellt wurde, diente ein vorher galvanisch stark verkupfertes Kupferblech. Sobald das Kupferblech in die Lösung eingetaucht wurde, färbte diese sich unter geringer Wasserstoffentwicklung bräunlich. Die Erscheinung war zu erwarten, da vierwertige Titansalze von vielen Metallen in saurer Lösung reduziert werden. Die untenstehend aufgezeichneten Stromausbeuten zeigen, dass bei den angewandten Stromdichten eine 100 %ige Ausbeute nicht erreicht werden konnte

Stromdichten	2	3	4	5	2	2,5	Ampère pro 100 cm²
Ausbeuten	98,5	94,4	86,4	80,3	98,5	95,9	in %en

Jedoch ist deutlich ersichtlich, dass bei Stromdichten von 2 Amp. noch sehr gute Ausbeuten zu erzielen sind.

Genau dieselbe Erscheinung wurde bei den Stromausbeutebestimmungen an der Bleikathode gemacht. Sobald diese in eine frische Titantetrachloridlösung gebracht wurde, zeigte sich durch beginnende Färbung die einsetzende Reduktion.

$N.D_{100}$	Ausbeute in %en
1 Amp.	88,4
2	88,4
3	88,4
4	84,9
3,5	85

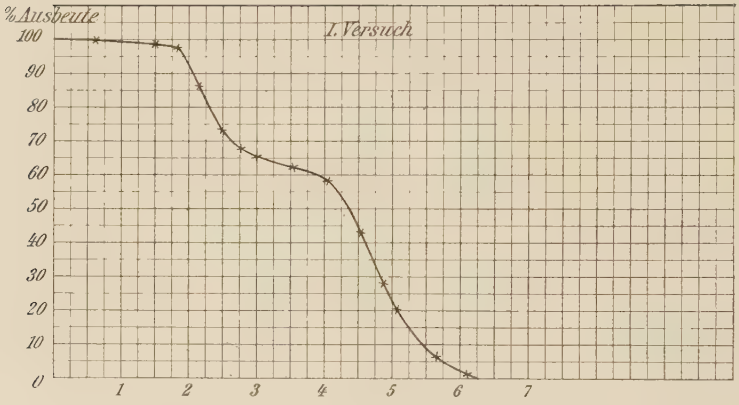
Gleichzeitig wurden geringe Mengen von Wasserstoff entwickelt. Aus den in der Tabelle zusammengestellten Resultaten erkennt man die höchsten Ausbeuten bis zu 3 Amp. Stromdichte pro 100 qcm. Nach einigen Bestimmungen gingen die Ausbeuten bei gleicher Stromdichte infolge der fortschreitenden Reduktion zurück. Die auffallende Erscheinung, dass sowohl an Kupfer- als auch Bleikathoden keine 100%igen Ausbeuten zu erzielen waren, erklärt sich damit, dass die Stromdichten noch zu hoch waren.

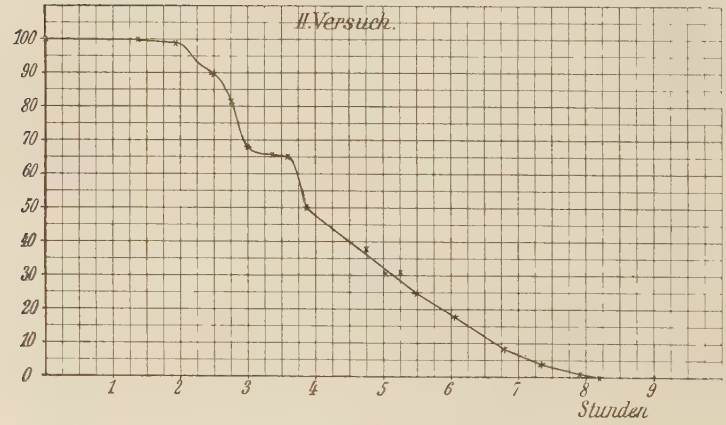
Es wurde ferner konstatiert, dass sich während der Elektrolyse an den Kathoden schwammiges Kupfer bezw. Blei abschied, das sich leicht wegwischen liess und selbstverständlich nur durch die elektrolytische Abscheidung aus vorher in Lösung gegangenen Metallionen gebildet haben kann. Während der Elektrolyse muss sich also Kupfer bezw. Blei gelöst haben, trotz der kathodischen Polarisation. Auch wenn die Kathode und Anode unter Stromschluss in den Elektrolyten getaucht wurden, konnten diese schwammigen Metallabscheidungen beobachtet werden. Bei einem späteren Versuche soll darauf noch näher eingegangen werden.

Bestimmung von Stromausbeutekurven.

Die vorigen Versuche liessen nur die Stromausbeuten erkennen, die zu Beginn der Reduktion mit verschiedenem Kathodenmaterial und bei verschiedenen Stromdichten zu erreichen waren. Es war nun auch wünschenswert, die Stromausbeuten, die während des ganzen Verlaufes einer vollständigen Reduktion auftraten, kennen zu lernen. Ein solcher Versuch wurde mit 170 ccm der 0,25 gr-atomaren Titanlösung ausgeführt. Die dazu verwendete Platinkathode besass eine einseitige Oberfläche von 60 qcm, an welcher die Reduktion mit einer stets konstant gehaltenen Stromdichte von 0,75 Amp. pro 100 qcm durchgeführt wurde. Die allgemeinen Versuchsbedingungen sind dieselben wie schon früher angegeben. Die zu den verschiedenen Zeitpunkten gemessenen Stromausbeuten wurden in nebenstehender Tabelle zusammengestellt. Ausserdem wurden die erhaltenen Werte in ein Koordinatensystem eingetragen, dessen Abscissenachse die Versuchszeiten und deren Ordinatenachse die dazu gehörigen Ausbeuten in Prozenten angibt. Zur Kontrolle wurde ein zweiter Versuch unter denselben Bedingungen gemacht, nur kamen zufällig statt 170 ccm 182 ccm der Lösung zur Anwendung. Die nach den gemessenen Werten aufgestellten Kurven zeigen in ihrem allgemeinen Verlauf gute Uebereinstimmung. Bei der zweiten Kurve liegen die Analogenpunkte natürlich etwas nach rechts verschoben, weil mehr Lösung in Anwendung kam. Im ersten Drittel der Versuchszeit zeigt die Kurve 100 %ige Ausbeuten. Von da ab gehen jedoch die Ausbeuten plötzlich und sehr stark zurück. In ihrem zweiten Drittel wiesen beide Kurven übereinstimmend einen merkwürdigen Verlauf auf. Sie biegen fast unvermittelt in eine beinahe horizontale Richtung ab, um dann von neuem steil abzufallen. Bei späteren Versuchen liess sich feststellen, dass bei diesem Teil der Kurve ca. 85 % des Gesamttitans reduziert sind. Aus den Versuchsdaten lässt sich eine Durchschnitts-Stromausbeute von 59,5 % berechnen, ein Wert, der in Anbetracht der geringen Stromdichte niedrig zu nennen ist.

I. Versuch.		II. Versuch.	
Versuchszeiten	Ausbeuten in %	Versuchszeiten	Ausbeuten in %
0'	100	0'	100
20'	100	15'	100
35'	100	32'	100
54'	99,9	49'	100
1 h 11'	99,9	1 h 5'	100
1 h 30'	99,8	1 h 22'	100
1 h 50'	98,3	1 h 40'	99,6
2 h 7'	86,7	1 h 57'	99,6
2 h 25'	83,2	2 h 15'	99,2
2 h 30'	74,0	2 h 30'	90,0
2 h 36'	70,5	2 h 46'	80,4
2 h 42'	70,5	3 h 3'	68,7
2 h 48'	69,0	3 h 19'	65,9
3 h	65,5	3 h 36'	65,3
3 h 35'	63,0	3 h 52'	50,0
3 h 49'	60,6	4 h 8'	48,7
4 h 6'	59,6	4 h 24'	46,7
4 h 18'	50,9	4 h 41'	39,2
4 h 35'	43,4	4 h 57'	30,0
4 h 52'	28,4	5 h 13'	32,5
5 h 8'	20,0	5 h 30'	30,0
5 h 25'	11,7	5 h 46'	28,4
5 h 40'	5,9	6 h 2'	18,4
6 h 5'	2,0	6 h 18'	18,4
6 h 15'	0,0	6 h 34'	17,5
		6 h 51'	13,4
		7 h 7'	11,7
		7 h 22'	9,2
		7 h 38'	7,5
		7 h 54'	2,6
		8 h 10'	0,0

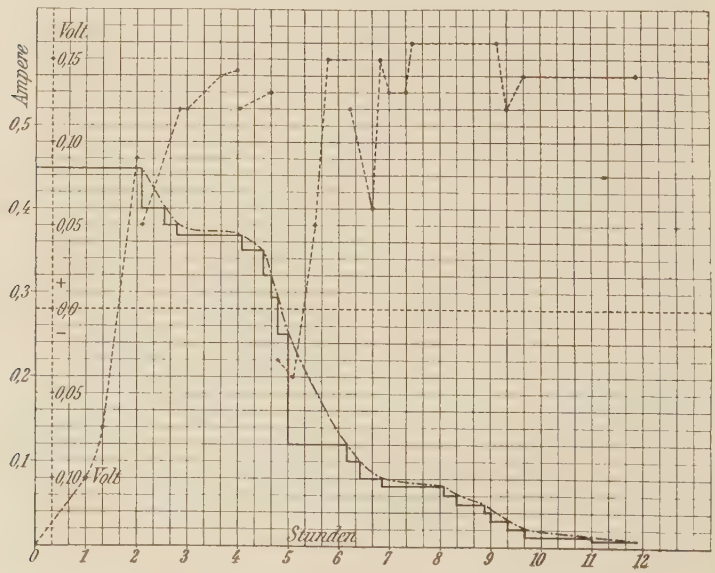

% Ausbeute
I. Versuch
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
1
2
3
4
5
6
7


II. Versuch.
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
Stunden

Wie aus diesen Versuchen hervorgeht, besteht die 100%ige Stromausbeute nur bis zu einem gewissen Zeitpunkt, von welchem ab eine stetige Verringerung stattfindet. Soll von da an die Reduktion ebenfalls mit 100%iger Stromausbeute vor sich gehen, so muss natürlich die Stromdichte entsprechend verringert werden. Dies bestätigte sich auch bei einem besonderen Versuch. Die Versuchsanordnung war bei demselben die gleiche wie vorher, nur war die Gasableitungsröhre des Apparates nicht mit einer Glasbürette in Verbindung, sondern mit einer ausgezogenen Glasröhre, welche unter Wasser tauchte. Trat Wasserstoffentwicklung auf, so konnte dies an dem Entweichen von Gasblasen sofort konstatiert werden. Der Versuch wurde in der Weise durchgeführt, dass nach Füllen des Apparates mit 182 ccm Lösung die Luft zuerst durch Durchleiten von Wasserstoff verdrängt wurde, und dann eine Stromdichte von 0,75 Amp. pro 100 cm^2 eingeschaltet wurde. In dem Moment, wo sich Wasserstoff entwickelte, wurde die Stromdichte so weit verringert, bis eben keine Gasblasen mehr auftraten, und dies so oft als nötig wiederholt. Als Kathode wurde ein Platinblech benützt. Bei diesem Versuche wurden auch die Potentiale an der Kathode bei Stromdurchgang mit Hilfe einer $\frac{n}{1}$-Kalomelelektrode gemessen. Natürlich treten dabei infolge der ständigen Aenderung der Stromdichte starke Unregelmässigkeiten und Sprünge in den Potentialen auf, die in gesetzmässiger Weise mit den Aenderungen der Stromdichten zusammenhängen.

Innerhalb der ersten zwei Versuchsstunden stiegen die kathodischen Potentiale sehr schnell in zusammenhängender Kurve an. Sobald jedoch die Stromstärke kleiner gewählt werden musste, fiel das Potential unvermittelt auf einen tiefer gelegenen Wert. Diese Beobachtung wurde im Verlaufe des Versuches allgemein gemacht, sobald die Stromstärke wesentlich verkleinert wurde. Als nach ca. 5 Std. die Stromstärke ganz besonders stark verändert werden musste, fiel das kathodische Potential sogar auf einen Wert, der noch unter dem

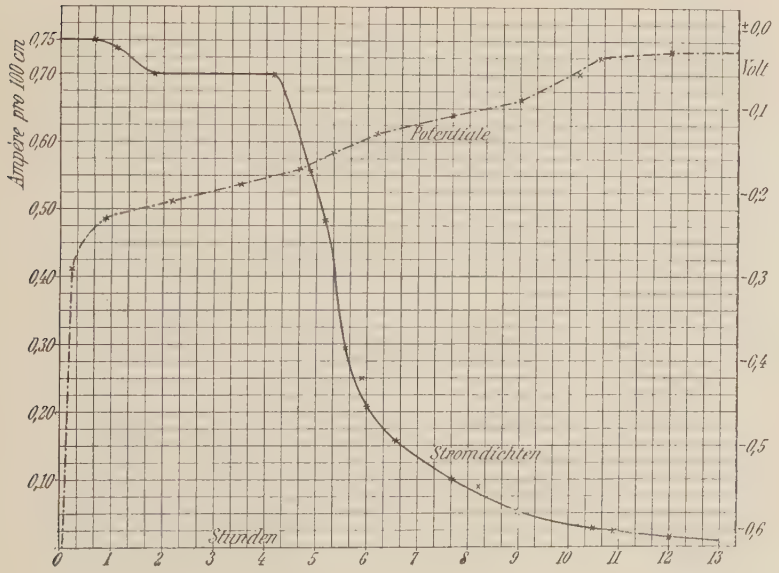
Wasserstoffpotential liegt. Anscheinend wurde dabei die ganze Wasserstoffbeladung der Kathode von der Lösung zur Reduktion verbraucht, sodass in diesem besonderen Falle nicht ein kathodisches Potential, sondern ein Titanpotential gemessen wurde. Dieser Zustand dauerte jedoch nur kurze Zeit. Die Kathode wurde wieder schnell polarisiert und das Potential stieg rapid zu ungefähr seinem früheren Betrag an. Nach 9 Stunden erreichte das kathodische Potential bei einer Stromstärke von ca. 0,04 Amp. seinen höchsten Wert zu + 0,15 Volt. Mit weiter abnehmender Stromstärke stellte es sich zuletzt auf einen konstanten Betrag von + 0,13 Volt ein. Im allgemeinen betrachtet, steigen die kathodischen Pontentiale zu Beginn der Reduktion sehr stark an, und bewegen sich dann (von dem besonderen Verhalten nach 5 Std. abgesehen) innerhalb enger Grenzen. Nach Beendigung der Reduktion zeigte die Lösung ein Gleichgewichtspotential von — 0,03 Volt.



Die Kurve, welche die angewandten Stromstärken angibt, zeigt natürlich ein stufenartiges Aussehen. Wenn man

die äusseren Ecken der Kurve verbindet, (gestrichelte Linie in der Figur), so erhält man eine Linie, welche die, den einzelnen Zeitpunkten entsprechenden Stromstärken mit 100%igen Ausbeuten angibt. Diese (gestrichelte) Kurve gleicht in ihrem allgemeinen Verlauf, den früher aufgestellten Stromausbeutekurven.

Da der eben beschriebene Versuch die Aenderung der Potentiale nicht übersichtlich erkennen liess, wurde eine gleiche Reduktion ausgeführt, bei der aber die Potentiale der Platinkathode nach Stromunterbrechung gemessen wurde. Die erhaltenen Resultate sind in den beiden Tabellen und in eine Stromdichte- und Potentialkurve eingezeichnet. Es fällt dabei die Aehnlichkeit der Stromdichtekurven (siehe auch vorigen Versuch) mit der früher beschriebenen Stromausbeutekurve auf. Auch bei dieser Reduktion zeigt die Kurve im ersten Drittel der Versuchszeit einen fast horizontalen Verlauf, um im zweiten Drittel steil abzufallen und dann in eine weniger steile Richtung überzugehen.



Angewandte Stromdichten.

Versuchszeiten.	Stromdichten pro 100 cm² in Amp.
40'	0,75
1 h 5'	0,73
1 h 20'	0,71
1 h 50'	0,70
2 h 55'	0,70
4 h 10'	0,70
4 h 35'	0,65
4 h 50'	0,56
5 h 10'	0,46
5 h 35'	0,28
5 h 55'	0,25
6 h	0,21
6 h 35'	0,16
7 h 25'	0,10
7 h 40'	0,10
8 h 15'	0,08
9 h	0,05
10 h 30'	0,03
10 h 45'	0,02
12 h	0,015

Potentialmessungen.

Versuchszeiten.	Potentiale.	Versuchszeiten.	Potentiale.
0'	—0,63	7 h 40'	—0,11
15'	—0,29	8 h	—0,09
25'	—0,25	9 h	—0,09
35'	—0,23	9 h 15'	—0,06
50'	—0,28	10 h 15'	—0,06
1 h 15'	—0,21	10 h 30'	—0,04
1 h 30'	—0,21	11 h	—0,03
1 h 50'	—0,21	12 h	—0,03
2 h 5'	—0,21	13 h	—0,03
2 h 15'	—0,21		
2 h 40'	—0,19		
3 h 30'	—0,19		
3 h 40'	—0,17		
4 h 40'	—0,17		
4 h 55'	—0,15		
5 h 25'	—0,15		
5 h 30'	—0,13		
5 h 55'	—0,13		
6 h 15'	—0,13		
7 h 10'	—0,11		

Die nach den erhaltenen Resultaten in das Koordinatensystem eingezeichnete Potentialkurve zeigt in der ersten halben Stunde der Versuchszeit ein rapides Ansteigen des Potentials, welches von dann ab nur mehr eine mässige Zunahme erfährt. Auf diesen Knickpunkt in der Potentialkure hatte schon der vorhergehende Versuch aufmerksam gemacht. Er lässt sich nach folgender Ueberlegung erklären. Das Potential der Titanlösung lässt sich durch die Formel $\pi = \pi_0 + 0{,}0002 \times T \log. \frac{c\,Ti\cdots}{c\,Ti\cdots\cdot}$ ausdrücken, wo π_0 der Potentialwert für gleiche Konzentrationen der Titano- und Titaniionen

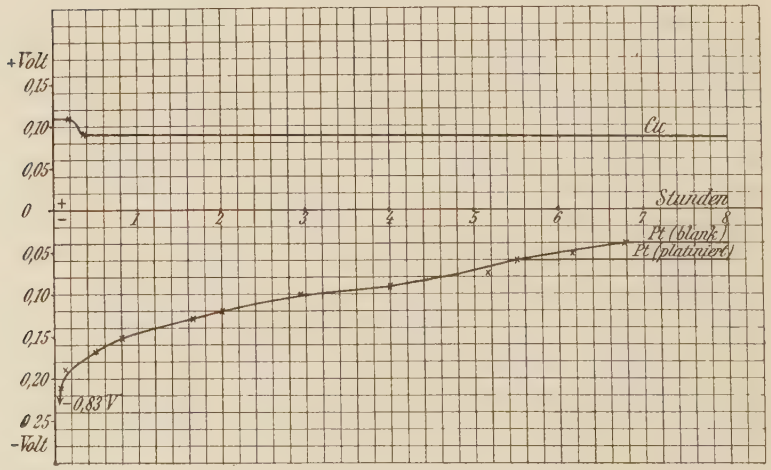
ist. Es wird also mit der Veränderung des Verhältnisses $\frac{cTi^{\cdot\cdot\cdot}}{cTi^{\cdot\cdot\cdot\cdot}}$ das Potential der Titanlösung sich ändern. Nun enthält die Titantetrachloridlösung als schwacher Elektrolyt nur sehr wenig $Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ im Gegensatz zum Titantrichlorid, welches eine grössere Dissoziation erleidet. Wird nun durch die beginnende Reduktion Titantrichlorid gebildet, dann werden die $Ti^{\cdot\cdot\cdot}$ aus dem genannten Grunde gegen die $Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ bedeutend im Uebergewicht sein. Das Potential der Lösung wird sich dann dementsprechend auch schon bei Anwesenheit von geringen Mengen $TiCl_3$ wesentlich erhöhen müssen. Die starke Aenderung im Potential der Lösung tritt mit weiterer Reduktion indessen nur solange ein, als noch neugebildete $Ti^{\cdot\cdot\cdot}$ das Verhältnis von $Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ zu $Ti^{\cdot\cdot\cdot}$ sehr stark ändern. Sobald dies bei Anwesenheit einer bestimmten Menge von $TiCl_3$ nicht mehr geschieht, dann verlieren neu hinzukommende $Ti^{\cdot\cdot\cdot}$ ihren anfänglich starken Einfluss auf das Potential und die Kurve wird aus der steilen Richtung in eine mässig geneigte übergehen.

Reduktion einer Titantetrachloridlösung durch Kupfer.

Bekanntlich werden vierwertige Titansalze in saurer Lösung durch verschiedene Metalle reduziert. Es lag nun nahe zu untersuchen, ob die Reduktion ebenso verläuft wie die elektrolytische. Das geeigneteste Material zur Durchführung dieses Versuches ist Kupfer. Die Versuchsbedingungen waren im allgemeinen die gleichen wie bisher, nur einige kleine Abänderungen erwiesen sich als praktisch. Bei diesem Versuche wurden 2 Vergleichselektroden, die eine aus blankem, die andere aus platiniertem Platin in den Elektrolyten gebracht. Das zur rein chemischen Reduktion verwendete Kupferblech, welches also die Elektrode ersetzte, war vorher gut gereinigt und galvanisch stark verkupfert worden. Nachdem der Apparat so zusammengestellt war, wurde in demselben die Luft durch Wasserstoff verdrängt.

Dann wurde der Kathodenraum noch durch ein unter Wasser mündendes Glasrohr gegen Luft abgeschlossen, 180 ccm einer 0,25 gr-atomaren Titanchloridlösung eingefüllt, das Rührwerk angelassen und im weiteren Verlaufe des Versuches die Potentiale sowohl an Kupfer, als auch an den beiden Platinelektroden gemessen.

In nebenstehender Tabelle sind die Resultate eingeschrieben und danach in ein Koordinatensystem übersichtlich eingezeichnet. Wie hieraus zu ersehen ist, fällt das am Kupfer gemessene Potential zu Beginn des Versuches etwas, um dann konstant zu bleiben, was bei einem Lösungspotential zu erwarten war. Die an den Vergleichselektroden gemessenen Potentiale wurden mit der Dauer des Versuches immer positiver und zeigten miteinander dieselben Werte. Aber gegen Schluss des Versuches stellte sich eine merkwürdige Differenz ein. Das am platinierten Platin gemessene Potential bleibt nämlich gegen dem des blanken Platins um 0,02 Volt zurück. Diese auffallende Erscheinung wird noch bei einer späteren Gelegenheit besprochen werden. Der beim vorigen Versuch beobachtete Knickpunkt in der Potentialkurve



Versuchszeiten.	Potentiale an		
	Cu	Pt blank	Pt plat.
5'	0,111	—0,21	—0,21
10'	0,111	—0,19	—0,19
20'	0,09	—0,18	—0,18
30'	0,09	—0,17	—0,17
40'	0,09	—0,16	—0,16
50'	0,09	—0,15	—0,15
1 h	0,09	—0,15	—0,15
1 h 20'	0,09	—0,14	—0,14
1 h 45'	0,09	—0,13	—0,13
2 h 5'	0,09	—0,12	—0,12
2 h 25'	0,09	—0,11	—0,11
2 h 55'	0,09	—0,10	—0,10
3 h 35'	0,09	—0,09	—0,09
4 h	0,09	—0,09	—0,09
4 h 30'	0,09	—0,08	—0,08
4 h 45'	0,09	—0,08	—0,08
5 h 15'	0,09	—0,07	—0,07
5 h 30'	0,09	—0,06	—0,06
5 h 45'	0,09	—0,05	—0,06
6 h 15'	0,09	—0,05	—0,06
6 h 45'	0,09	—0,04	—0,06
7 h 15'	0,09	—0,04	—0,06
7 h 45'	0,09	—0,04	—0,06
8 h 15'	0,09	—0,04	—0,06

war natürlich in diesem Falle schwer zu beobachten, weil das Titanchlorid schon beim Einfüllen sehr stark reduziert wird, d. h. bis zum Zeitpunkt der Messung schon der starke Potentialanstieg fast erreicht ist. Im übrigen zeigt aber die Potentialkurve des blanken Platins einen übereinstimmenden Verlauf mit der bei der elektrolytischen Reduktion aufgestellten Kurve. Das Endpotential der durch Kupfer reduzierten Lösung gegen blankes Platin stimmmt fast (bis auf 0,01 Volt)

mit dem früher festgestellten überein. Ein Kontrollversuch ergab dasselbe Resultat. Auch bei diesem wurde das Potential der reduzierten Lösung gegen blankes Platin bei — 0,04 Volt und gegen platiniertes Platin bei — 0,06 Volt gefunden.

Dass in beiden Fällen das früher bestimmte Potential der reduzierten Lösung nur annähernd erreicht wurde, ist nicht unverständlich. Es wurde beobachtet, dass mit fortschreitender Reduktion immer mehr Wasserstoff entwickelt wurde. Hieraus muss man schliessen, dass mit der Zunahme von dreiwertigem Titan die Reduktion immer schlechter verläuft; auch der grosse Salzsäureverbrauch vermindert gegen Schluss des Versuches das Reduktionsvermögen des Kupfers. Es muss also sehr lange dauern, bis die letzten Spuren von vierwertigem Titan reduziert sind. Aus diesem Grunde erklärt es sich, dass die Reduktion nicht vollständig durchgeführt werden konnte. Man darf aber wohl annehmen, dass bei entsprechend langer Einwirkung auch mit Kupfer die Titantetrachloridlösung vollständig reduzierbar ist, da das Kupferpotential in salzsaurer Lösung immer noch über dem der vollständig reduzierten Titanchloridlösung liegt.

Bestimmung des Reduktionsgrades mit fortschreitender Reduktion.

Die bisher angegebenen Versuche gestatteten wohl einen Einblick in die, während der Reduktion von Titanchlorid auftretenden Potentiale, doch liessen sie eine Uebersicht über die in den einzelnen Versuchszeiten gebildeten Mengen von dreiwertigem Titan vermissen. Um hierüber Auskunft zu erhalten, wurde wie folgt verfahren: Zunächst wurde bei jedem Versuch der jeweilige Gehalt an Titan bestimmt. Dies geschah in folgender Weise: 10 ccm der zu untersuchenden Lösung wurden heiss mit überschüssigem Ammoniak versetzt, nach kurzem Aufkochen wurde die ausgefüllte Titansäure abfiltriert. getrocknet und bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Aus der gewogenen Titansäure wurde der Gehalt

der Lösung auf Titan bezogen, berechnet. Wurde in einer schon teilweise reduzierten Lösung der Gesamtgehalt an Titan festgestellt, so wurde die zur Analyse benutzte Probe zuerst mit einem Tropfen Salpetersäure oxydiert und dann der Gehalt an Titan wie angegeben bestimmt.

Um die nach verschiedenen Zeiten gebildeten Mengen von dreiwertigem Titan zu bestimmen, wurde[1]) eine abgemessene Menge des Elektrolyten unter Luftausschluss in eine überschüssige Eisenoxydsalzlösung gebracht, und dann das gebildete Eisenoxydulsalz mit einer Kaliumpermanganatlösung (1 ccm = 0,002975 gr $KMnO_4$) unter Zusatz von Manganosulfat, Phosphorsäure und Schwefelsäure titriert. Der erste Farbenumschlag wurde mit Hilfe einer Vergleichslösung genau festgestellt. Da jedoch dieses Verfahren sich als sehr umständlich erwies, wurde gleich zu Beginn dieser Versuchsreihe ausprobiert, ob sich die Titanlösungen nicht direkt mit $KMnO_4$ unter Zusatz von Manganosulfat titrieren lassen. Die nach dieser Richtung gemachten Versuche ergaben Resultate, welche mit denen nach der obigen Methode erhaltenen genau übereinstimmten. Es wurden deshalb die Titanlösungen im weiteren Verlaufe der Versuche direkt mit Permanganat titriert, zumal man nach diesem Verfahren den Vorteil eines sehr scharf erkennbaren Farbenumschlages hat. Denn während bei der direkten Titration mit $KMnO_4$ die Titanlösung zuerst farblos wird und dann scharf erkennbar in rosa umschlägt, ist die beginnende Rotfärbung bei Anwendung von überschüssigem Ferrisalz schwer festzustellen, da das Eisensalz schon für sich gelblich gefärbt ist. Bei den nun folgenden Versuchen wurden die beschriebenen Titrationen zur Bestimmung des Reduktionsgrades bei verschiedenen Versuchszeiten vorgenommen. Aus den erhaltenen Resultaten von dem Gesamtgehalt der Lösung an Ti wurde das jeweilige Verhältnis von vierwertigem Ti zu dreiwertigem Ti berechnet.

Es erwies sich als praktisch, immer nur 5 ccm der Titanlösung zur Titration zu verwenden, um die Gesamtmenge

[1]) Ber. 36, 168. 40, S. 3824.

des Elektrolyten nicht zu stark zu verändern. Für die Titrationen war die Apparatur so eingerichtet, dass die Lösung mit Wasserstoff in eine mit Kohlensäure gefüllte 5 ccm-Pipette gedrückt werden konnte. Aus der Pipette wurde die Lösung in ein Erlmayerkölbchen gegeben, welches bereits $MnSO_4$, H_3PO_4 und H_2SO_4 enthielt. Die Luft im Kölbchen war ebenfalls durch Kohlensäure verdrängt, sodass man die Titration direkt ausführen konnte.

Es wurden nun nachfolgend eine Reihe von Reduktionen ausgeführt, bei welchen, wie eben beschrieben, die jeweiligen Mengenverhältnisse von 3- und 4-wertigem Titan und die dabei auftretenden Potentiale bestimmt wurden.

I. Versuch mit der Platinkathode.

Die verwendete Titanlösung enthielt wieder 0,25 gr-atome Titan und wurde eine Menge von 180 ccm zur Reduktion benützt.

Als Kathode dient ein blankes Platinblech, das 60 qcm einseitige Oberfläche hatte. Während des Versuches wurde eine Stromstärke von 0,45 Amp. konstant gehalten, entsprechend einer Stromdichte von 0,75 Amp. Im Verlaufe der Reduktion wurden sowohl die kathodischen Potentiale, als die Potentiale der Lösung gegen blankes und platiniertes Platin gemessen. Gleichzeitig wurden, wie oben angegeben, einzelne Proben von je 5 ccm titriert und danach der jeweilige Prozentsatz von reduziertem Titan berechnet. Die Resultate wurden in der Tabelle und in der aufgestellten Potentialkurve eingetragen. Ferner wurden die Durchschnittstromausbeuten zwischen den einzelnen Messungen berechnet. Sie ergeben, dass ca. 75% des Gesamttitans sich mit guten Ausbeuten reduzieren lassen. Bei weiterer Reduktion gehen jedoch die Ausbeuten sehr stark zurück. Die bei obigem Versuche berechneten Ausbeuten stimmen mit den experimentell festgestellten in ihrem Verlaufe überein.

Die bei den Versuchen gemessenen Potentiale konnten zu einer interessanten Feststellung dienen. Nach *Nernst* ergibt sich das Potential der Titano-Titani-lösung aus der Formel:

$$\pi = \pi_0 + 0{,}0002.T.\log\frac{cTi\cdots}{cTi\cdots\cdot}$$

Bezeichnet man die in einem gewissen Zeitpunkte vorhandene Konzentration an $Ti\cdots$ mit c_1 $Ti\cdots$ und die in einem zweiten Zeitpunkt c_2 $Ti\cdots$ und ebenso die Konzentration von $Ti\cdots\cdot$ mit c_1 $Ti\cdots\cdot$ und c_2 $Ti\cdots\cdot$, so ergeben sich in diesem Zeitpunkt die folgenden Potentiale:

$$\pi_1 = \pi_0 + 0{,}0005.T.\log\frac{c_1Ti\cdots}{c_1Ti\cdots\cdot}$$

$$\pi_2 = \pi_0 + 0{,}0002.T.\log\frac{c_2Ti\cdots}{c_2Ti\cdots\cdot}$$

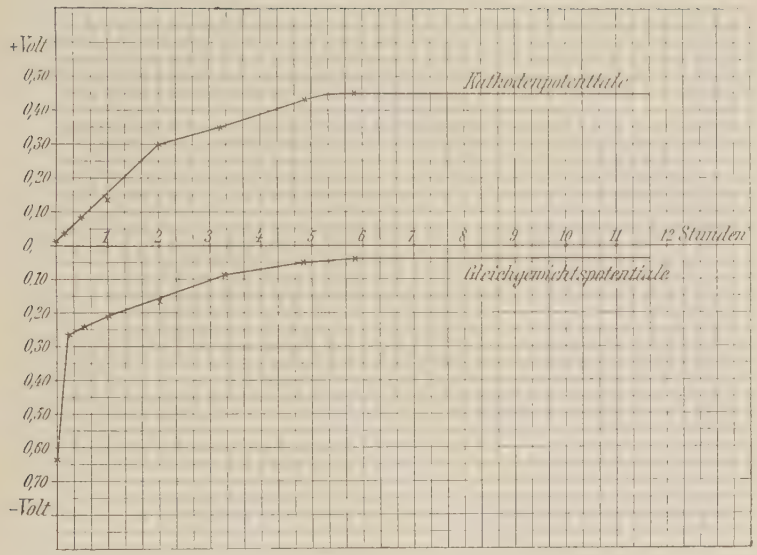
Die Differenz der beiden Werte ergibt sich zu:

$$\pi_2 - \pi_1 = 0{,}0002.T.\log.\frac{c_2Ti\cdots.C_1Ti\cdots\cdot}{c_2Ti\cdots\cdot.C_1Ti\cdots}$$

Nimmt man nun an, dass die Dissoziationsgrade des drei- und vierwertigen Titans nicht wesentlich verschieden sind, so lassen sich mittels dieser Formel aus dem analytischen Befunden die Potential-Unterschiede berechnen. Führte man diese Berechnung durch, so zeigte sich, dass dieselbe annähernd stimmende Werte nur dann ergibt, wenn etwa die Hälfte des Titans reduziert ist. Bei grossen Gehalten an dreiwertigem Titan dagegen weichen die berechneten und gefundenen Potentialunterschiede sehr stark von einander ab. Dieselbe Beobachtung wurde auch bei den folgenden Versuchen gemacht. Diese Verschiedenheiten lassen sich nicht mehr durch Versuchsfehler erklären, sondern weisen darauf hin, dass die gemachte Annahme in diesem Bereich nicht mehr gültig ist. Im übrigen ergab der Verlauf der Potentialkurve dasselbe Bild wie bei einer früheren analogen Reduktion.

Versuchs-zeiten.	Kathoden-potentiale	Gleichgewichtspot.- Pt (blank)	Pt (platin.)	Verbrauch an $KMnO_4$	= gr. an drei-wertigem Ti	Reduz. Ti in %en.	Potentialdifferenzen gefunden	berechnet	Durch-schnitts-ausbeuten.
0'	0,02	—0,63	—0,63						
5'	0,04	—0,29	—0,29						
11'	—	—	—						
10'	0,05	—0,27	—0,27						
15'	0,06	—0,26	—0,26						
30'	0,08	—0,24	—0,24						
1 h	0,13	—0,22	—0,22	5,25 ccm	0,0223	38,0 %			100 %
1 h 40'	0,25	—0,19	—0,19	—	—	—	0,05	0,04	92,4 %
2 h	0,30	—0,17	—0,17	10,0 ccm	0,0448	76,4 %			—
3 h 15'	0,	—	—	—	—	—	0,08	0,023	26,7 %
3 h 15'	0,35	—0,09	—0,09	11,65ccm	0,0523	89,2 %			
4 h 50'	0,41	—0,05	—0,05	11,8 ccm	0,0529	90,2 %	0,04	0,006	16 %
5 h 50'	0,45	—0,03	—0,03	—	—	—	0,02	0,04	3 %
7 h 50'	0,45	—0,03	—0,03	12,9 ccm	0,0578	98,4 %			
11 h 50'	0,45	—0,03	—0,03						Gesamt-durch-schnitts-stromaus-beute = 52 %

Tiegel = 7,5273 gr.
Tiegel + $FliO_2$ = 7,6251
$FliO_2$ = 0,0978 gr.
= 0,0586 gr. Ti
= 1,17 % Ti.



Die zu Beginn der Reduktion gemessenen kathodischen Potentiale liegen um 0,32 Volt höher als die Potentiale der Titanlösung. Sobald Wasserstoffentwicklung eintritt, steigen die kathodischen Potentiale stärker an, als die Potentiale der Lösung und halten eine Differenz von ca. 0,47 Volt ein bis zur Beendigung der Reduktion.

Nach den jeweiligen Bestimmungen von dreiwertigem Titan wurden die dazu gehörigen Stromausbeuten berechnet. Aus diesen ergab sich eine Durchschnittsausbeute von 52 %. Dieser Wert stimmt mit den früher auf experimentellem Wege gefundenen fast überein.

II. Versuch mit der Bleikathode.

Da Blei schon für sich Titan in salzsaurer Lösung reduziert, wurde, um dadurch entstehende Ungenauigkeiten zu vermeiden, der Versuch folgenderweise angesetzt. Nachdem die Apparatur zusammengestellt war, wurde zunächst die Luft aus dem Kathodenraum durch Wasserstoff verdrängt. Dann wurden die Bleikathode und die Anode an die Pole der Batterie angeschlossen um möglichst das Inlösunggehen

von Blei zu vermeiden. Wie diese Versuche zeigten, wurde trotz dieser Vorsichtsmassregeln immer noch Blei von dem Elektrolyten gelöst.

Die Menge der zur Reduktion verwendeten 0,25 gr-atomaren Titanlösung betrug 210 ccm. Da frühere Stromausbeuteversuche ergeben hatten, dass eine solche Titanlösung an Bleikathoden bis zu Stromdichten von 2 Amp. sich mit hohen Stromausbeuten reduzieren lässt, wurde der Versuch mit einer Stromstärke von 1,2 Amp. bei 60 qcm Kathodenfläche durchgeführt. Die Temperatur des Elektrolyten wurde im Wasserbad auf 18° C. gehalten. Im Verlaufe des Versuches wurden sowohl die kathodischen Potentiale als auch die Potentiale der Lösung gegen blankes bezw. platiniertes Platin gemessen. Diese Messungen erfolgten bei Stromdurchgang. Dabei wurde gleich zu Beginn des Versuches beobachtet, dass die an der Vergleichselektrode gemessenen Potentiale unwahrscheinliche Werte ergaben. Dies musste darauf zurückgeführt werden, dass die Vergleichselektroden von Stromlinien getroffen wurden und daher viel höhere Potentiale lieferten als der Lösung entsprachen. Ganz besonders gross war dieser Fehler bei der Verwendung von Blechen als Vergleichselektroden. Wurden dieselben durch Platinnetze ersetzt, so liessen sich die Differenzen bis zu 0,01 Volt vermindern. Als die Elektroden hinter der Anode angeordnet wurden, verschwand auch dieser kleine Fehler und man konnte nun auch bei Stromdurchgang die Gleichgewichtspotentiale der Lösung genau messen.

Ferner wurde zu verschiedenen Versuchszeiten der Reduktionsgrad des Elektrolyten festgestellt. Aus der beigefügten Tabelle und der Potentialkurve ersieht man, dass die an beiden Vergleichselektroden gemessenen Potentiale wie beim vorigen Versuch anwachsen. Der erste Teil der Potentialkurve bis zum Knickpunkt konnte nicht bestimmt werden, weil die Lösung unter Stromschluss eingefüllt werden musste und bei der ersten Messung die Reduktion schon über diesen Punkt vorgeschritten war.

Versuchs-zeiten.	Kathoden-potentiale	Gleichgewichtspot. Pt blank.	Gleichgewichtspot. Pt platin.	Verbrauch an KMO_4 in ccm	= gr Ti · · ·	Reduk-tionsgrad.	Potentialdifferenzen gefunden	Potentialdifferenzen berechnet	Einzelne Durch-schnitts-ausbeuten.
5'	0,56	—0,25	—0,25	—	—	—	—	—	—
10'	—	—	—	4,9	0,0219	35,7 %	—	—	—
15'	0,57	—0,23	—0,23	—	—	—	0,03	0,013	253 %
25'	—	—	—	6,6	0,0296	48,2 %	—	—	—
35'	0,57	—0,20	—0,20	—	—	—	—	—	—
45'	0,54	—0,19	—0,19	—	—	—	0,03	0,03	58,2 %
55'	0,54	—0,17	—0,17	11,1	0,0498	81,2 %	—	—	—
1 h 10'	0,54	—0,16	—0,16	—	—	—	—	—	77 %
1 h 30'	0,52	—0,14	—0,14	—	—	—	—	—	—
1 h 45'	0,52	—0,10	—0,10	—	—	—	0,14	0,04	—
1 h 55'	0,52	—0,05	—0,05	—	—	—	—	—	—
2 h 10'	0,51	—0,03	—0,03	13,1	0,0588	96 %	—	—	13,9 %
4 h 45'	0,51	—0,03	—0,03	13,1	0,0588	96 %	—	—	0 %

Tiegel = 7,9366 gr.
Tiegel +TiO_2 = 8,0389 gr.
TiO_2 = 0,1023 gr.
= 0,0613 gr. Ti.
= 1.22 % Ti.

Ein merkwürdiges Verhalten zeigten die kathodischen Potentiale. Man sollte erwarten, dass sie mit fortschreitender Reduktion ansteigen; dagegen zeigt die Potentialkurve, dass sie nur in den ersten 15 Minuten der Reduktion um 0,01 Volt ansteigen und dann bis zur Beendigung der Reduktion langsam wieder fallen. Sie liegen weit über dem Wasserstoffpotential, sind daher Ueberspannungswerte. Gleichzeitig wurde beobachtet, dass die Kathodenoberfläche einen Ueberzug von schwammigem Blei aufweist. Hieraus erklärte sich, dass das Potential auch mit Beginn der Wasserstoffentwicklung nicht ansteigt, denn die damit erfolgte Aufrauhung der Kathodenoberfläche vermindert die Ueberspannung. Andererseits muss man aus dieser Beobachtung schliessen, dass das Blei, trotzdem es mit einer Stromdichte von 2 Amp. kathodisch polarisiert wird, gleichzeitig in Lösung geht und dabei rein chemisch reduziert. Das in Lösung gegangene Blei wird natürlich durch den Strom immer wieder in schwammiger

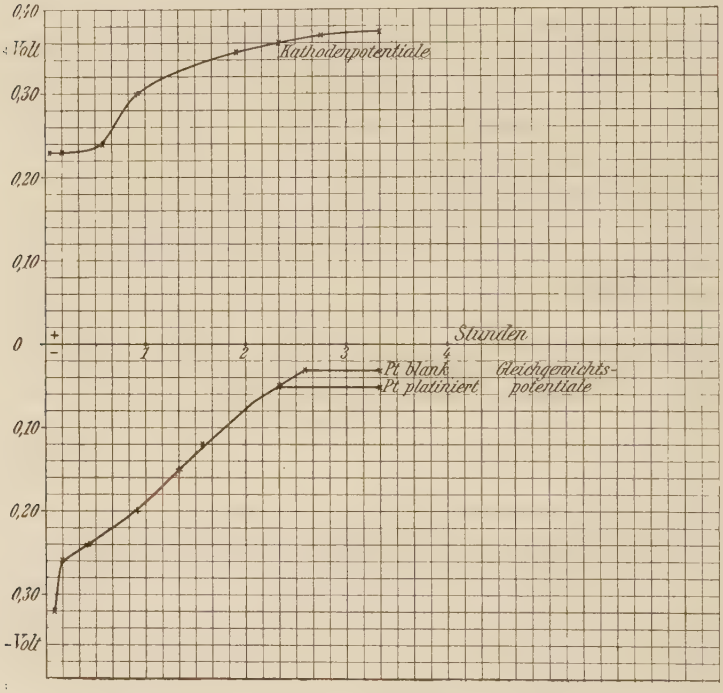
Form niedergeschlagen. Die Folge dieses Verhaltens des Bleies ist die, dass nach den ersten 15 Minuten der Reduktion vielmehr Titan reduziert ist als der angewandten Strommenge entspricht. Es berechnet sich nach 15 Minuten eine Durchschnittsausbeute von 253 %. Nach längerer Elektrolysendauer werden wieder normale Ausbeuten erhalten, woraus wohl der Schluss gezogen werden darf, dass nun die Einwirkung von Blei auf die stärker reduzierte Lösung zum Stillstande kommt.

III. Versuch mit der Kupferkathode.

Dieser Versuch wurde in derselben Anordnung ausgeführt wie der vorher beschriebene mit der Bleikathode. Auch die Stromstärke war die gleiche, da die früheren Stromausbeutebestimmungen für Kupferkathoden ebenfalls bis zu Stromdichten von 2 Amp. 100%ige Ausbeuten ergaben. Die im Verlaufe des Versuches gemessenen Potentiale und die quantitativen Bestimmungen von dreiwertigem und vierwertigem Titan sind in nebenstehender Tabelle mit der dazu gehörigen Kurvenzeichnung eingetragen.

Wie daraus zu ersehen ist, lassen die am Platin gemessenen Potentiale der Lösung den Knickpunkt noch gerade erkennen. Im übrigen zeigt die Potentialkurve einen steilen Verlauf, infolge der angewandten höheren Stromdichte und der besseren Stromausbeute. Kurz vor Beendigung der Reduktion bleibt das Potential der platinierten Elektrode etwas hinter dem der blanken zurück, wie das auch bei einer Reduktion von Titanchlorid mit Kupfer beobachtet wurde. Man könnte vielleicht der Ansicht sein, dass diese Erscheinung daher rühre, dass die reduzierte Lösung am Platin Wasserstoff entwickle, zumal ihr Potential nur sehr wenig unter dem Wasserstoffpotential liegt. Dies kann jedoch nicht der Fall sein, da bei der Reduktion einer Titanchloridlösung an der Platin- und Bleikathode eine Differenz wischen der Potentiale der blanken und der platinierten Elektrode nicht beobachtet werden konnte. Vielmehr scheint der Potentialunterschied darin seine Ursache zu haben, dass in beiden

Fällen der Elektrolyt kupferhaltig war, denn auch bei dem letzten Versuche ging während der Reduktion Kupfer in Lösung. Jedoch wurde auf diese Erscheinung nicht näher eingegangen.



Wie eben erwähnt wurde, ging auch bei diesem Versuche Kupfer in Lösung, denn die Kupferkathode zeigte nach beendigter Reduktion einen schwammigen Ueberzug von elektrolytisch niedergeschlagenem Kupfer, welches zuerst von der Kathode sich gelöst haben musste, unter Reduktion der entsprechenden Menge von Titanchlorid. So ist es erklärlich, dass nach der ersten Stunde der Versuchszeit mehr Titan reduziert war, als dies nach dem Faraday'schen Gesetze möglich wäre. Diese Nebenreduktion des Kupfers hörte jedoch auf, sobald 90 % des Titans reduziert waren, denn von da gingen die hohen Ausbeuten sehr stark zurück, bis

Versuchs-zeiten	Kathoden-potentiale	Gleichgewichtspot. Pt. blank	Gleichgewichtspot. Pt. plat.	ccm $KMnO_4$ für 5 ccm Lös.	= gr Ti ···	Reduk-tions-Grad	Potentialdifferenzen gemessen	Potentialdifferenzen berechnet	Einzelne Durch-schnitts-ausbeuten	
5'	0,23	—0,32	—0,32							0' Tiegel =7,9366 g
10'	0,23	—0,26	—0,26						129,7%	„ + TiO_2 =8,0406
15'	0,24	—0,26	—0,26							TiO_2 =0,1040 g
25'	0,24	—0,24	—0,24	6,2	0,028	45,0%				= 0,624 g Ti
35'	0,24	—0,22	—0,22							= 1,248 % „ Ti
45'	0,28	—0,21	—0,21				0,04	0,06	108,3 %	
55'	0,30	—0,20	—0,20	12,4	0,056	90,1%				
1 h 5'	0,31	—0,18	—0,18							
1 h 20'	0,34	—0,15	—0,15				0,11	0,03	7,9 %	
1 h 35'	0,35	—0,12	—0,12							
1 h 50'	0,35	—0,09	—0,09	13,25	0,0598	96,17%				
2 h 5'	0,35	—0,07	—0,07							
2 h 20'	0,36	—0,05	—0,05				0,04	0,02	3,5 %	3h 20' Tiegel =7,9366 g
2 h 35'	0,37	—0,03	—0,05	13,55	0,0612	98,8%				8,0403
3 h 20'	0,37	—0,03	—0,05	13,55	0,0612	98,8%			0%	TiO_2 = 0,1037 g
										= 0,0622 g Ti
										= 1,24% Ti

zu 7 %. Rührt dies in erster Linie auch davon her, dass die Stromausbeuten mit fortschreitender Reduktion überhaupt stark abnehmen, so wird andererseits auch ein Teil des Stromes der Reduktion verloren gehen, weil dieser das gelöste Kupfer wieder abscheidet.

Es ergibt sich also für die beiden letzten Versuche eine ziemliche Uebereinstimmung. Nur darin unterscheidet sich der eben beschriebene Versuch, dass die dabei aufgestellte Kurve der kathodischen Potentiale nicht mit derjenigen des Bleiversuches übereinstimmt. Im vorliegenden Falle zeigt die Kurve zunächst einen fast horizontalen Verlauf, woraus man schliessen muss, dass hiebei viel Kupfer in Lösung geht, was auch die Rechnung bestätigt. Dann steigt die Kurve mit weiterer Reduktion im Gegensatz zur Bleikathode an, sobald Wasserstoffentwicklung eintritt, indem sich jetzt das der Abscheidung von Wasserstoff an Kupfer entsprechende Potential einstellt.

Kurze Uebersicht über die Reduktion von Titanchlorid.

Die wichtigsten Resultate und Beobachtungen, welche bei den Reduktionen von Titanchlorid erhalten wurden, seien nochmals kurz zusammengefasst:

Die farblosen Titantetrachloridlösungen nehmen mit Einsetzen der Reduktion eine schmutzigbraune Färbung an, welche bald in schwarzbraun bis schwarz umschlägt. Dabei ist der Elektrolyt auch in dünnen Schichten undurchsichtig. *Förster* und *Diethelm* haben die gleiche Beobachtung beim Titansulfat gemacht. Erst wenn die Reduktion beinahe vollendet ist, wird der Elektrolyt klar und nimmt eine immer deutlichere violette Farbe an. Bei vollständiger Reduktion ist er rein rotviolett und durchsichtig.

Bei Beginn der Reduktion nehmen die Potentiale sehr stark zu. Von einem gewissen Punkte aber steigen sie nur mehr langsam weiter, sodass sich ein förmlicher Knickpunkt in der Potentialkurve bildet. Dieses Verhalten lässt sich nicht allein aus der logarithmischen Kurve erklären, sondern

hat hauptsächlich seinen Grund darin, dass die Dissoziation des vierwertigen Salzes wesentlich geringer als die des dreiwertigen ist, sodass mit der Bildung von dreiwertigem Titan ein Extrem rascher Potentialvergrösserung verknüpft ist.

Die Lösungen von Titanchlorid sind an Platin vollständig reduzierbar, denn das Endpotential der reduzierten Lösung liegt noch unter dem Wasserstoffpotential. Wenn auch bei den titrimetrischen Bestimmungen nur Gehalte bis 99 % an dreiwertigem Titan gefunden wurden, so darf doch von vollständiger Reduktion gesprochen werden, denn nach den Untersuchungen von *Knecht-Hibbert* liefern die Titrationen von Titanosalzen mit Kaliumpermanganat immer zu niedrige Werte.

Die einzelnen Versuche ergaben, dass das Titanchlorid an der Platinkathode durch den elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoff reduziert wird. Bei Blei- und Kupferkathoden dagegen wirken die Metalle namentlich zu Beginn der Reduktion noch rein chemisch auf das Titanchlorid reduzierend ein. So erhält man mit beginnender Reduktion anscheinend über 100 %ige Stromausbeuten. Am deutlichsten tritt diese Erscheinung am Blei zu Tage, denn hier reduziert das Blei im ersten Stadium des Versuches mehr Titan, als der angewandte Strom und es wurde eine scheinbare Stromausbeute von 253 % erhalten. Wenn jedoch ein gewisser Prozentsatz des Titans reduziert ist, tritt der Einfluss der Kathode zurück und die Reduktion wird durch elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoff zu Ende geführt.

Noch sei auf eine Beobachtung hingewiesen, die bisher nicht erwähnt wurde. Im Laufe der eben beschriebenen Versuchsreihe zeigte es sich, dass bei eintretender Erwärmung des Elektrolyten durch stärkere Ströme die Stromstärke erheblich zurückgeht. Wurde dann der Elektrolyt im Wasserbad wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt, dann stieg die Stromstärke wieder bis zu ihrem ursprünglichen Wert. Um diese Erscheinung zu erklären, muss man annehmen, dass beim Erwärmen der Titanlösung TiO_2 ausfällt und als posi-

tives Kolloid zur Kathode geführt wird, und dort als Diaphragma mit grossem Widerstand wirkt. Lässt man den Elektrolyten wieder auf Zimmertemperatur abkühlen, dann geht das Oxyd wieder in Lösung. Dieser Vorgang ist analog mit dem Verhalten von Titansulfatlösung in der Wärme, nur ist bei diesen Lösungen das Bestreben, das Oxyd in der Wärme abzuscheiden, viel kräftiger wie sich schon aus der Tatsache ergibt, dass man aus einer Titansulfatlösung noch bei Gegenwart von 10 %iger Schwefelsäure alles Titan durch anhaltendes Kochen als Oxyd abscheiden kann, während bei den salzsauren Chloridlösungen dies nicht der Fall ist.

Reduktion des Titansulfats.

Auch den Reduktionen von Titansulfat gingen Stromausbeutebestimmungen voraus, wobei verschiedene Metalle als Kathoden dienten. Die dazu verwendeten Titanlösungen wurden nach dem in der Einleitung angegebenen Verfahren hergestellt und dann auf einen Gehalt von 10% Schwefelsäure und 0,20 gr-atome Titan gebracht. Die Stromausbeuten wurden ebenfalls mittels eines Knallgasvoltameters nach der früher beschriebenen Weise bestimmt. Als Kathodenmaterialien kamen blankes Platin, Kupfer, Blei und Quecksilber zur Anwendung.

Aus den Versuchen mit Platin ging hervor, dass die Ausbeuten beim Sulfat noch niedriger sind als beim Chlorid. Denn es waren nur bis zu Stromdichten von 0,25 Amp. pro 100 qcm 100%ige Ausbeuten zu erzielen. Bei 0,5 Amp. Stromdichte sinkt die Ausbeute auf 95% und geht mit Erhöhung der Dichte auf 1 Amp. bis zu 77% der theoretischen Ausbeute zurück. Auch an der Kupferkathode wurden schlechtere Ausbeuten konstatiert. Denn schon bei Stromdichten die über 0,5 Amp. pro 100 qcm liegen, tritt kräftige Wasserstoffentwicklung ein, wobei die Ausbeuten bei 0,75 und 1 Amp. Dichte auf 85% bezw. 57% sinken. Etwas besser waren die Verhältnisse an der Bleikathode, denn es gelang hier bis zu Stromdichten von 1 Amp. die Reduktion

ohne Wasserstoffentwicklung einzuleiten. Bei den eben besprochenen Bestimmungen wurden die Vorsichtsmassregeln beobachtet, auf welche schon beim Chlorid hingewiesen wurde. Um endlich noch die Stromausbeuten beim Quecksilber zu bestimmen, wurde der Boden des Glascylinders mit reinem Quecksilber bedeckt. Ein in ein Glasrohr eingeschmolzener Platindraht, der durch den Gummistopfen luftdicht eingeführt war, bildete die Zuleitung der Kathode. Bei den Versuchen wurden nur bis zu Stromdichten von 0,25 Amp. 100 %ige Ausbeuten erzielt. Mit grösser werdenden Stromdichten nahm die Ausbeute rasch ab; so wurde für eine Stromdichte von 0,5 Amp. nur mehr 85% der theoretischen Ausbeute gefunden.

Die vorstehenden Versuche ergaben, dass die elektrolytische Reduktion von Titansulfatlösung nur mit kleineren Stromausbeuten durchzuführen ist, als dies beim Titanchlorid der Fall war, denn die Stromdichten, mit welchen noch theoretische Ausbeuten zu erzielen sind, liegen für das Chlorid bei einem ungefähr dreimal höheren Wert als beim Sulfat.

Um zu erfahren, wie sich die Stromausbeuten mit grösserer Konzentration ändern, wurden an der Platin- und Kupferkathode mit einer 1,6 gr-atomaren Titansulfatlösung einige Stromausbeutebestimmungen gemacht, deren Resultate in nebenstehender Tabelle aufgezeichnet sind. Wenn man diese mit den früher erhaltenen Werten vergleicht, so ergibt sich, dass die Ausbeuten an den genannten Kathodenmaterialien fast proportional mit der Konzentration zugenommen haben.

Platin		Kupfer	
N. D_{100}	Ausbeuten	D. N_{100}	Ausbeuten
0,5 A	100%	4 Amp.	100%
1 A	100%	5 Amp.	97,5%
1,5 A	98,8%		
2 A	95%		

Bestimmung von Stromausbeutekurven.

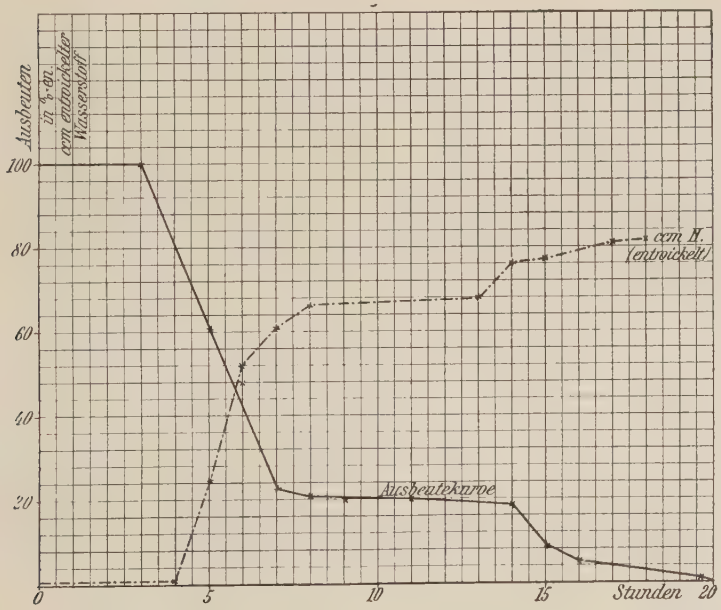
Nachdem die Stromausbeuten, welche zu Beginn der Reduktion mit verschiedenen Kathodenmaterialien zu erreichen sind, bestimmt waren, wurde analog einem früheren Versuche eine Stromausbeutekurve aufgestellt, welche die Ausbeuten

zu allen Versuchszeiten angibt. Als Kathode wurde ein blankes Platinblech von 60 qcm wirksamer Oberfläche gewählt. Die übrigen Versuchsbedingungen sind bekannt. Die Reduktion wurde nun so durchgeführt, dass eine Stromstärke von 0,15 Amp. konstant gehalten wurde, welche einer Stromdichte von 0,25 Amp. pro 100 qcm entspricht. Nach jeder Stunde wurde der Elektrolyt auf seinen Gehalt an dreiwertigem Titan untersucht und aus dem erhaltenen Wert und der angewandten Strommenge, welche mittels eines eingeschalteten Kupfervoltameters genau bestimmt wurde, ergab sich die jeweilige Durchschnittsausbeute.

Da jedoch infolge dieser Bestimmungen die Kathodenflüssigkeit immer mehr vermindert worden wäre, wurde folgende Anordnung getroffen, um stets 180 ccm Titanlösung im Kathodenraum zu haben. Mit dem Versuchsapparat wurde ein zweiter gleicher in demselben Stromkreis eingeschaltet. Sobald die Reduktion eine Stunde lang gedauert hatte, wurde eine Probe von 10 ccm auf dreiwertiges Titan untersucht. Dann wurden 20 ccm Lösung aus dem zweiten Apparat nachgefüllt, kräftig gerührt und wieder 10 ccm titriert und der Versuch wurde darauf wieder weiter geführt. Dadurch betrug die Kathodenflüssigkeit immer 180 ccm und ihr Reduktionsgrad wurde durch die Zugabe der 20 ccm nicht wesentlich verändert. Kleinere Aenderungen waren nicht zu vermeiden, da beim Einfüllen immer Luft zutrat und dadurch die Lösung oxydiert wurde.

Eine Kontrolle für die berechneten Durchschnittsausbeuten konnte der im Elektrolyten entwickelte Wasserstoff sein, dessen Menge in dem Verhältnis zunehmen muss, wie die Ausbeuten zurückgehen. Um ihn zu bestimmen, wurde der Kathodenraum mit einer graduierten Bürette verbunden. Das Volumen wurde dann nach Beendigung eines jeden Versuches abgelesen. Wie aus der beigefügten Tabelle und besonders aus der dazu gehörigen Kurvenzeichnung ersichtlich ist, wachsen die Volumina des entweichenden Wasserstoffes proportional der Abnahme der Stromausbeute an.

Die Stromausbeutekurve selbst zeigte in ihrem allgemeinen Verlauf Uebereinstimmung mit der beim Titanchlorid gefundenen. Auch hier werden eine zeitlang theoretische Ausbeuten erzielt, bis die Kurve plötzlich und sehr schnell auf einen ziemlich niedrigen Wert (ca. 20 %) abfällt und dann bei diesem eine zeitlang beinahe konstant bleibt um hierauf schnell wieder gegen 0 % zu sinken. Die Durchschnittsstromausbeute auf den ganzen Versuch berechnet, ergibt sich zu einem bedeutend niedrigen Wert als beim Chlorid, nämlich zu 20 %, dagegen stimmt die vorliegende Kurve mit der beim Chlorid aufgestellten darin überein, dass auch diese dann den merkwürdigen horizontalen Verlauf zeigt, wenn ca. 80 % des Gesamttitans reduziert sind.



Aus den Versuchsdaten wurden nicht nur die einzelnen Durchschnittsausbeuten berechnet, sondern auch der jeweilige Reduktionsgrad der Titanlösung festgestellt. Ebenso wurden die dabei auftretenden Gleichgewichtpotentiale der Lösung gemessen, indem der Strom einige Zeit unterbrochen wurde

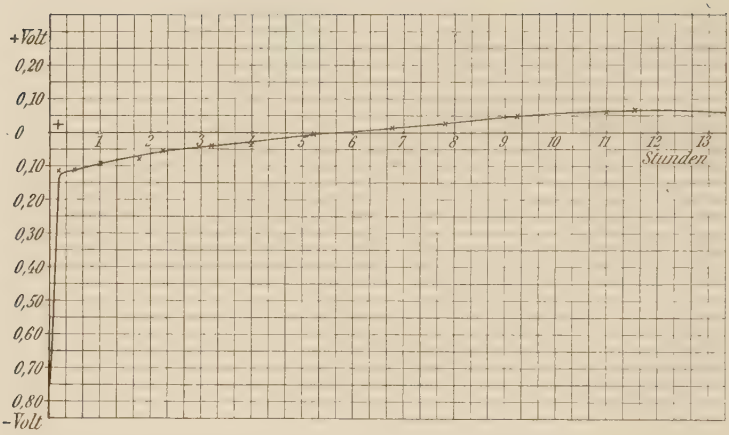
Versuchs-zeiten in Stunden	Strommenge in Amp.-Std.	Verbrauch an $KMnO_4$		Durchschnit.-Ausbeuten in $^0/_0$en	Entwickelter Wasserstoff	Gehalt an dreiwertigem Titan in $^0/_0$en	Gleichge-wichts-poten-tiale
		Vor dem Ver-such in ccm	Nach dem Ver-such in ccm				
1	0,174	0	2,6	100	0	16,1	—0,08
2	0,148	2,5	5,15	100	0	32	—0,06
3	0,144	4,7	7,0	100	0	44	—0,04
4	0,146	7,0	8,7	90,3	1	53,9	—0,02
5	0,149	8,55	10,8	63,4	21	66,9	—0,01
6	0,147	10,5	12,0	48,0	54	74,3	
7	0,149	11,9	12,65	23,8	61	78,3	$\pm$ 0,0
8	0,147	11,4	12,95	22,4	65	80,2	
9	0,151	12,4	13,1	20,5	66	81,1	
10	0,148	12,85	13,55	22,3	66	83,9	
11	0,150	13,0	13,7	21,8	66	84,8	+ 0,0
12	0,146	13,1	13,8	21,8	66	85,4	$\pm$ 0,01
13	0,152	12,8	14,0	21,8	68	86,7	
14	0,148	13,5	14,1	19,0	76	87,3	0,01
15	0,144	14,1	14,7	9,8	81	91,0	0,02
16	0,148	14,6	14,8	6,3	82	91,7	0,03
17			15,25			96	0,07

und die Platinkathode dann als Elektrode diente. Diese Messungen ergaben, dass das Potential der Lösung, welches vor der Reduktion zu — 0,75 Volt gefunden wurde mit der Bildung von dreiwertigem Titan sehr schnell anwächst und von einem bestimmten Punkt an nur mehr eine mässige Zunahme erfährt.

Da jedoch, wie schon oben erwähnt wurde, der Elektrolyt im Verlaufe der Reduktion geringe Veränderungen durch das Nachfüllen der Lösung erlitt, wurden zur genauen Bestimmung der Potentialkurve neue Versuche angeordnet. Bei diesen wurde ausserdem das Verhalten des Titansulfats an verschiedenen Kathoden studiert.

I. Versuch an der Platinkathode.

Die Reduktion von Titansulfat mit einer Platinkathode wurde analog einem früheren Versuch beim Titanchlorid durchgeführt. Die Kathode war das gleiche blanke Platinblech von 60 qcm einseitiger Oberfläche; die Stromdichte mit der konstant gearbeitet wurde, betrug 0,25 Amp. Als Elektrolyt diente eine Lösung von Titansulfat in 10%iger Schwefelsäure, welche auf Titan bezogen, 0,20 gr-atomar war. Nachdem der Apparat mit dieser Lösung gefüllt war, wurde die Luft in demselben mit Wasserstoff verdrängt und dann der Kathodenraum mittelst eines unter Wasser mündenden Glasrohres abgeschlossen. Dann wurde mit der Reduktion begonnen unter Beobachtung der früher angegebenen Bedingungen. Im Verlaufe der Reduktion wurden an der Platinkathode nach Stromunterbrechung die Potentiale gemessen. Erst wenn diese konstant waren, wurde in dem Versuch wieder weitergefahren. Bei den Reduktionen von Titansulfat wurde als Normalelektrode eine einfach normale Merkurosulfatelektrode benutzt, deren Potential um 0,69 Volt negativer ist als die Normalwasserstoffelektrode. Die erhaltenen Resultate sind in nebenstehender Tabelle eingetragen, nach welcher auch die eingezeichnete Potentialkurve aufgestellt wurde.



Versuchs-zeiten	Potentiale	Versuchs-zeiten	Potentiale	Versuchs-zeiten	Potentiale
0'	—0,75	3 h 15'	—0,03	7 h 45	0,04
15'	—0,11	3 h 45'	—0,03	8 h 15'	0,04
30'	—0,11	4 h 15'	—0,02	8 h 45'	0,05
45'	—0,09	4 h 45'	—0,01	9 h 15'	0,05
1 h	—0,08	5 h 15'	±0,00	10 h	0,06
1 h 15'	—0,07	5 h 45'	+0,00	10 h 30'	0,06
1 h 45'	—0,06	6 h 15'	+0,01	11 h	0,06
2 h 15'	—0,05	6 h 45'	0,02	11 h 30'	0,07
2 h 45'	—0,04	7 h 15'	0,03	14 h	0,07.

Vor allem fällt auf, dass die Kurve denselben Knickpunkt zeigt, wie die Potentialkurve, welche beim Chlorid gefunden wurde. Man muss deshalb auch beim Titansulfat annehmen, dass das vierwertige Titan im Gegensatz zum dreiwertigen nur eine geringe Dissoziation erleidet, denn nur dadurch ist der Knickpunkt in der Potentialkurve, wie das schon früher beim Chlorid ausführlich auseinander gesetzt wurde, zu erklären. Ferner zeigt die Kurve, dass sich das Potential der Titansulfatlösung im Verlaufe der Reduktion über ein weiteres Gebiet erstreckt wie beim Chlorid, während

bei letzterem der Unterschied zwischen Anfangs- und Endpotential 0,60 Volt beträgt, ergibt er sich im vorliegenden Falle zu 0,82 Volt. Das Anfangspotential beim Sulfat liegt tiefer und das Endpotential höher als die entsprechenden Potentiale des Chlorids. Aus dem Umstande, dass das Potential der $Ti_2(SO_4)_3$-Lösung höher liegt als das Potential der $TiCl_3$-Lösung ist zu schliessen, dass das Titanosulfat ein kräftigeres Reduktionsmittel ist als das Titanchlorid. Hiemit stehen auch die geringeren Stromausbeuten bei der Reduktion von Titanisulfat im Einklang, denn je stärker ein Reduktionsmittel ist, umso schwieriger ist es durch Reduktion darzustellen.

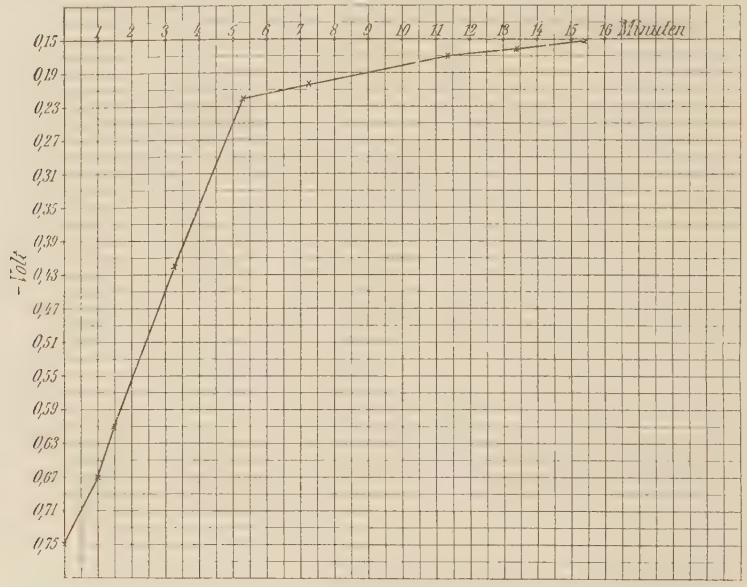
Nähere Bestimmung des Knickpunkts.

Da der Knickpunkt schon in den ersten Minuten des Versuches auftrat, und die Potentiale nur alle 15 Minuten gemessen wurden, so war die genaue Lage desselben natürlich nicht festzustellen. Um dies zu erreichen, mussten die Potentiale zu Beginn der Reduktion in viel kürzeren Zeitintervallen gemessen werden. Zu diesem Zweck wurde ein neuer Versuch unter den gleichen Bedingungen wie vorher angesetzt, und nun so verfahren, dass der Strom immer nur einige Sekunden eingeschaltet wurde, und dann nach Stromunterbrechung das Potential an der Platinkathode gemessen wurde. Die gemessenen Potentiale sind in der Tabelle und in der Kurve eingetragen.

Es war auch interessant zu erfahren, wieviel Prozente des Gesamttitans beim Auftreten des Knickpunkts reduziert waren. Um dies zu bestimmen, wurde sobald die Lösung ein Potential von — 0,23 Volt zeigte, deren Gesamtgehalt an Titan gewichtsanalytisch bestimmt und der Gehalt an dreiwertigem Titan durch Titration mit einer Permanganatlösung, die in 1 ccm 0,00311 gr $KMnO_4$ enthielt, ermittelt. Der Berechnung wurde die Formel:

$$5\,Ti_2(SO_4)_3 + 2\,KMnO_4 + 8\,H_2SO_4 = 10\,Ti(SO_4)_2 + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O$$

zu Grunde gelegt. Der Gesamtgehalt der Lösung ergab sich zu 0,68 %. Zur Bestimmung des dreiwertigen Titans wurden 20 ccm Lösung unter den früher angegebenen Vorsichtsmassregeln titriert, und hiebei 1,5 ccm der Permanganatlösung verbraucht, welchen 0,007086 gr Ti··· entsprechen. Aus diesen berechnete sich der Gehalt der Lösung an dreiwertigen Titan zu 0,0355 %. Es sind demnach 5,14 % des Gesamttitans reduziert, sobald die Potentialkurve den Knickpunkt zeigt, welcher im gegebenen Falle bei —0,23 Volt liegt.



Versuchs-zeiten	Potentiale	Versuchs-zeiten	Potentiale	Versuchs-zeiten	Potentiale	Versuchs-zeiten	Potentiale
0	—0,75	25“	—0,70	1’ 20“	—0,65	5’ 20“	—0,22
5“	—0,73	30“	—0,69	1’ 40“	—0,63	7’ 20“	—0,20
10“	—0,73	40“	—0,68	2’	—0,61	11’ 20“	—0,17
15“	—0,71	50“	—0,67	2’ 20“	—0,59	13’ 20“	—0,16
20“	—0,70	1’	—0,67	3’ 20“	—0,42	15’ 20“	—0,15

Beim Titanchlorid dagegen trat der Knickpunkt in der Kurve erst ein, nachdem 38% des Gesamttitans reduziert waren. Wenn man von der Ueberlegung ausgeht, welche früher zur Erklärung des Knickpunktes angestellt wurde, so kommt man zu dem Schluss, dass bei Titansulfatlösungen die Konzentration der Ti$^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-ionen noch kleiner ist als beim Titanchlorid. Denn während beim Sulfat schon, nachdem 5,14% des Titans reduziert sind, die Ti$^{\cdot\cdot\cdot}$ in einem solchen Uebergewicht sind, dass neu hinzukommende keine wesentliche Aenderung im Potential mehr ergeben, muss man beim Titanchlorid bis zu 38% reduzieren, bevor der Einfluss der Ti$^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ zurücktritt. Desgleichen erklären sich die höheren Endpotentiale der Titano-Titani-Sulfatlösungen.

Der Versuch wurde dann solange weitergeführt, bis die Lösung, das schon bei der vorigen Reduktion beobachtete Endpotential von + 0,07 Volt konstant zeigte. Dann wurde unter Beachtung der angegebenen Vorsichtsmassregeln der Reduktionsgrad titrimetrisch bestimmt und zu 96% gefunden. Ferner wurde eine Probe der vollständig reduzierten Lösung unter Luftausschluss in ein Halbelement gebracht, und ihr Potential gegen platiniertes Platin gemessen, und zu + 0,006 Volt gefunden. Dieses Resultat war zu erwarten, da platiniertes Platin fast keine Ueberspannung zeigt. Es wird also in einer vollständig reduzierten Titansulfatlösung mit ca. 0,20 gr-atome Ti unter Oxydation des dreiwertigen zu vierwertigem Titan solange Wasserstoff entwickeln, bis das Potential der Lösung auf das Wasserstoffpotential gesunken ist.

Da am blanken Platin die Titanlösung ein konstantes Endpotential (von + 0,07 Volt) zeigte, das mit der Ueberspannung des blanken Platins zusammenfällt und dabei nur einen Reduktionsgrad von 96% gefunden wurde, muss man annehmen, dass die vorliegende Titansulfatlösung am Platin nicht vollständig zu reduzieren ist. Denn bei vollständiger Reduktion müsste sie am Platin Wasserstoff entwickeln, bis der Reduktionsgrad wieder auf 96% gefallen wäre.

Das zu + 0,07 Volt gefundene Endpotential liegt etwas

höher als die entsprechenden Werte, welche von *Förster-Diethelm* [1]) gemessen wurden. Allerdings hatten diese Lösungen nicht die gleiche Konzentration an Titan, und Schwefelsäure. Nach *Förster* hat eine $\frac{1}{20}$ atomare Titanlösung in 0,4 n $SO_4 H_2$ ein Gleichgewichtspotential von + 0,06 Volt bei einem Reduktionsgrad von 88 %. Stieg der Gehalt der Lösung an Titan auf 0,5 gr-atome in 4 n $SO_4 H_2$ so wurde nach *Förster* bei einem Reduktionsgrad von 68 % ein Gleichgewichtspotential von + 0,025 Volt gefunden. Wenn man in Betracht zieht, dass die erstgenannte Lösung bei einem Reduktionsgrad von 100 % ungefähr ein Potential von + 0,09 Volt zeigen müsste — vorausgesetzt, dass die Potentialkurve weiter normal ansteigen würde — dann ergibt sich die Uebereinstimmung unseres zu + 0,07 Volt gefundenen Endpotentials mit den Messungen *Försters*. Denn unsere verwendete Lösung steht mit einem Gehalt von 0,20 gr-atome Titan in 1 n $SO_4 H_2$ zwischen den erwähnten *Förster*'schen Lösungen und zwar näher der ersten als der zweiten.

Im übrigen ist noch darauf hinzuweisen, dass die Reduktion jedenfalls weiter ging als bis 96 %, wenn man sie auch aus früher genannten Gründen nicht vollständig nennen darf. Denn wie schon beim Chlorid bemerkt wurde, ergeben die Titrationen trotz aller Vorsicht immer zu niedrige Werte; auch bei vollständig reduzierten Lösungen ergab die Titration keinen Reduktionsgrad von 100 %. Diese Erfahrung wurde auch von *Förster* gemacht, denn dort wurden trotz vollständiger Reduktion ebenfalls nur Reduktionsgrade bis zu 98 % bestimmt.

II. Versuch an der Bleikathode.

Zu diesem Versuche wurden 180 ccm einer Titansulfatlösung benützt, welche ca. 0,25 gr-atome Titan enthielt. Vergleichselektroden, um die Gleichgewichtspotentiale der Lösung zu bestimmen, kamen nicht in Anwendung, da bei den vorhergehenden Platinversuchen die Potentiale der Titan-

[1]) Z. f. phys. Ch. 62. 140.)

lösung schon gemessen wurden. Nachdem die Apparatur unter Einhaltung der angegebenen Vorsichtsmassregeln zusammengestellt war, wurde die Lösung eingefüllt. Dabei zeigte das Blei ein Potential von — 0,036 Volt.

Da frühere Stromausbeutebestimmungen ergeben hatten, dass sich die vorliegende Titansulfatlösung nur bis zu Stromdichten von 1 Amp. an Blei mit anfänglich 100%igen Ausbeuten reduzieren lässt, wurde die Reduktion mit einer Stromstärke von 0,6 Amp. bei 60 qcm wirksamer Kathodenfläche durchgeführt. Während des Versuches wurden die Potentiale der Lösung an Blei nach Stromunterbrechung gemessen und das Verhältnis von vierwertigem zu dreiwertigem Titan bestimmt. Die erhaltenen Resultate sind in nebenstehender Tabelle und Kurve zusammengestellt.

Versuchszeiten	Potentiale	ccm $KMnO_4$ zur Titration	= gr Ti · · ·	Reduktionsgrad	
0'	—0,036				10 ccm Lösung
5'	—0,035				zur Titration und
1					Analyse.
11'	+0,02				
25'	0,04				Tiegel=7,9361 gr
40'	0,17				8,1213 gr
57'	0,25				TiO_2=0,1852 gr
1 h 12'	0,26				=1,11% Tigehalt
1 h 37'	0,26	11,95	0,564%	51,2%	
2 h 2'	0,26				
2 h 42'	0,27				
3 h 30'	0,28				
4 h 15'	0,29				
4 h 35'	0,29				Tiegel=7,9363 gr
5 h 5'	0,29				8,1213 gr
5 h 25'	0,29				
5 h 55'	0,29	21,8	1,029%	49%	TiO_2=0,1850 gr
					=1,10% Ti

Die Lösung zeigt auch hier zu Beginn der Reduktion ein sehr rasches Anwachsen des Potentials. Von dem Potential + 0,25 Volt ab geht die Potentialkurve in eine viel weniger steile Richtung über, um dadurch den schon früher besprochenen Knickpunkt zu bilden.

Gleichzeitig wurde die Beobachtung *Försters,* dass Blei schon für sich Titansulfat in schwefelsaurer Lösung reduziert, bestätigt. Als die Bleikathode nämlich ohne Stromdurchgang in die Lösung gebracht wurde, nahm diese sofort eine schmutziggelbe Färbung an. Eine solche Farbänderung zeigte sie stets in den ersten Momenten der elektrolytischen Reduktion; sie vertieft sich erst im Verlauf der Elektrolyse zu braun und schwarzbraun. Da das Blei bei der Reduktion in Bleisulfat übergeht, welches die Oberfläche der Elektrode bedeckt und den weiteren Zutritt von Titanlösung verhindert, so können natürlich nur kleine Mengen von Titan reduziert werden. Bei Stromdurchgang wird dann das Bleisulfat wieder zu Blei

reduziert und kann von neuem seinerseits reduzierend wirken, sodass also wenigstens zu Beginn der Reduktion die Reaktion durch metallisches Blei und nicht durch elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoff bewerkstelligt wird.

Die am Blei gemessenen Potentiale sind Lösungspotentiale des Bleis, welche natürlich niedriger sind als das Potential einer Bleielektrode in Schwefelsäure. (+ 0,34 Volt). Denn der Vorgang besteht darin, dass das Blei gelöst wird und daher eine gewisse Konzentration von Bleiionen in der Umgebung der Kathode auftrifft, weil die Abscheidung von krystallinischem Blei messbare Zeit erfordert. Durch ihren osmotischen Druck erniedrigen sie das Potential des Bleis.

Zu Beginn der Reduktion von Titansulfat findet die Einwirkung des Bleies kräftiger statt als später, wenn die Konzentration der $Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ durch Umwandlung zu $Ti^{\cdot\cdot\cdot}$ gesunken ist. Die Konzentration der Bleiionen an der Kathodenoberfläche, welche das Potential beeinflussen, ist also zu Beginn des Versuches grösser als später. Die Bleipotentiale nehmen daher mit fortschreitender Reduktion entsprechend zu, und nähern sich schliesslich dem eigenen Potential des Bleies in Schwefelsäure. Da die Reduktion des Titansulfats am Schlusse nur sehr langsam fortschreitet, so konnte eine vollständige Gleichheit des Potentials mit dem eigentlichen Bleipotential nicht zustande kommen.

III. Versuch an der Kupferkathode.

Da Kupfer auch in schwefelsaurer Lösung Titansalze etwas reduziert, wurde dieser Versuch in derselben Weise ausgeführt, wie dies bei der Reduktion des Titanchlorids an der Kupferkathode geschah. Zur Reduktion wurden 250 ccm einer 0,20 gr-atomaren Titansulfatlösung verwendet und wurde während des Versuches eine Stromdichte von 0,25 Amp. bei 60 qcm Kathodenfläche konstant gehalten.

Die während der Reduktion gemessenen Potentiale und die Bestimmung der jeweiligen Reduktionsgrade sind in umstehender Tabelle und der Kurvenzeichnung eingetragen. Aus

den Resultaten des Versuches wurden auch die Durchschnittsausbeuten für grössere Zeitintervalle berechnet. Die Resultate zeigten bezeichnenderweise zu Beginn der Versuchszeit eine weitgehendere Reduktion des Titans als einer theoretischen Stromausbeute entspricht. Es traten also auch hier dieselben Erscheinungen auf, wie sie schon bei der Reduktion des Titanchlorids an Kupfer- und Bleikathoden beobachtet wurden. Neben der durch die zugeführte Strommenge beschränkten elektrolytischen Reduktion erfolgt in der Hauptsache noch eine chemische Reduktion, indem Kupfer in Lösung geht. Es konnte auch schon nach kurzer Zeit im Elektrolyt viel Kupfer nachgewiesen werden, obwohl die Kathode bereits an die Stromquelle angeschlossen war, bevor die Titanlösung eingefügt wurde.

Man konnte voraussehen, dass das Inlösunggehen des Kupfers durch eine bestimmte grosse Stromdichte gerade noch verhindert wird. Deshalb wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt, um diese Stromdichte zu bestimmen. Dazu wurden immer frische Lösungen benützt, die bei Stromschluss in den Apparat gefüllt wurden. Nach einigen Minuten Stromdurchgang wurde die Lösung auf Kupfer untersucht. Dies geschah in der Weise, dass eine Probe des Elektrolyten zunächst mit wenig Salpetersäure oxydiert, und dann heiss mit Ammoniak versetzt wurde. Der Niederschlag von Titansäure wurde abfiltriert und die Färbung des Filtrats in dicken Schichten geprüft. Die Anwesenheit von Kupfer liess sich dann durch die bekannte Blaufärbung leicht konstatieren. Die Versuche ergaben, dass die Stromdichte bis auf 12 Amp. vergrössert werden muss um das Inlösunggehen des Kupfers eben vollständig zu verhindern.

Daraus ergibt sich natürlich, dass die mit 0,25 Amp. ausgeführte Reduktion wenigstens zu Beginn des Versuchs als eine rein chemische aufzufassen ist. Das geht ja auch schon aus der Tatsache hervor, dass das Potential des Kupfers in Sulfatlösung viel kathodischer ist, als das der angewandten Titansulfatlösung; nämlich — 0,35 Volt gegenüber — 0,75

Volt. Das in Lösung gegangene Kupfer wird natürlich entsprechend der Strommenge stets wieder an der Kathode niedergeschlagen; doch sind die durch das Titansulfat gelösten Mengen längere Zeit grösser. Mit fortschreitender Reduktion verringert sich der Unterschied mehr und mehr und es kommt ein Punkt, wo das Potential der Titanlösung auf das des Kupfers gestiegen ist. In diesem Punkt muss der Strom das Kupfer aus der Lösung wieder vollständig ausgefüllt haben, und nun findet keine weitere Auflösung von Kupfer mehr statt. Die bei den vorliegenden Versuchen enthaltenen Potentialwerte sind allerdings viel höher als die ohne Strom bestehenden Potentiale des Kupfers; das erklärt sich aber daraus, dass durch den Strom selbst eine Potential-Erhöhung erfolgen muss.

Bei dem einen, von mehreren mit der Kupferkathode ausgeführten, Versuch (Tabelle 1) wurden folgende Resultate erhalten, die vollständig im Einklang mit obiger Erklärung stehen. Innerhalb 55 Minuten betrug die Stromausbeute 230,8%; es gingen also auf die Strommenge bezogen um 130% mehr Kupfer in Lösung als durch den Strom wieder niedergeschlagen wurden. Von diesem Punkt an geht die Stromausbeute unter 100% zurück. Damit ist auch der rein chemische Einfluss des Kupfers verschwunden und die Reduktion wird elektrolytisch weitergeführt. Die reduzierende Wirkung des Kupfers musste nach der ersten Messung schon zu Ende sein, weil das Potential der Titanlösung bereits über das Kupferpotential gestiegen war. Im weiteren Verlaufe der Reduktion nehmen die Ausbeuten mehr und mehr ab, bis bei einem Reduktionsgrad von 92% innerhalb 80 Minuten keine Zunahme von dreiwertigem Titan mehr konstatiert werden konnte.

Es war nun nicht anzunehmen, dass die Reduktion nicht weiter zu führen sei, vielmehr lag die Vermutung nahe, dass die letzten Reste von vierwertigem Titan nur mit geringen Stromausbeuten zu reduzieren sind. Dies wurde durch einen besonderen Versuch (Tabelle 2) auch bestätigt, denn dabei

Versuchs-zeiten	Potentiale an			ccm $KMnO_4$ für 5 ccm Lösung.	= gr Ti ··· gefund.	Reduktionsgrad %	Durchschnittsausbeuten. %	
	Cu-Kathode	Pt blank.	Pt platiniert					
10'	+0,25	—0,07	—0,23					200 ccm Titanlösung. 5 ccm zur Analyse verwendet.
20'	0,30	—0,06	—0,11					
30'	0,32	—0,03	—0,05					
40'	0,33	—0,02	—0,03					
55'	0,35	—0,01	—0,01	3	0,566	38,0	230,8	Tiegel = 7,9365
1 h 10'	0,37	±0,00	±0,00					7,9985
1 h 25'	0,39	+0,01	+0,01					
1 h 55'	0,40	0,01	0,02					TiO_2 = 0,0620 gr
2 h 10'	0,41	0,02	0,03	6,35	1,169	81,1	83,1	= 1,488 gr Ti
2 h 40'	0,43	0,02	0,04					= 0,74 %
2 h 55'	0,44	0,02	0,04					
3 h 25'	0,44	0,02	0,05					
3 h 40'	0,44	0,02	0,05					
5 h 5'	0,44	0,02	0,05	7,2	1,29	92,1	24,8	Tiegel = 7,9365
6 h 25'	0,44	0,02	0,05	7,2	1,29	92,1	0,0	7,9984
								TiO_2 = 0,0621 gr
								= 0,74 %

Versuchs-zeiten	Potentiale an			ccm $KMnO_4$ zur Titration verbraucht	= gr Ti ··· gefund.	Reduk-tionsgrad	Durch-schnitts-ausbeuten. %	
	Cu-Kathode	Pt blank	Pt platiniert					
15'	0,12	—0,23	—0,21					230 ccm Titanlösung. Zur Analyse wurden 10 ccm verwendet
30'	0,13	—0,21	—0,13					
1 h 30'	0,16	—0,10	—0,09	für 5 ccm 3,1	0,673	32,5%	166,4	Tiegel = 7,9368 gr 8,0872
2 h 30'	0,19	—0,09	—0,08					TiO_2 = 0,1504 gr.
3 h	0,21	—0,07	—0,06					= 2,07 gr Ti gefund.
3 h 45'	0,25	—0,07	—0,06	für 10 ccm 8,4	0,892	43,9%	92,6	= 0,920 % Ti.
4 h 30'	0,30	—0,05	—0,04					nach 8 h 30'
6 h	0,41	—0,04	—0,02					Tiegel = 7,9368 gr. 8,0953
8 h	0,43	—0,03	±0,00					TiO_2 = 0,1485 gr
8 h 30'	0,44	—0,03	0,00	14,6	1,48	78,2%	55, 4	= 1,80 gr Ti in 215 ccm
23 h	0,44	—0,02	±0,00	17,3	1,67	97%	6,1	Nach 23 h = 1,72 gr gefund. Ti in 205 ccm.

wurden nach einer 23-stündigen Versuchszeit 97 % reduziertes Titan konstatiert, wobei die Ausbeute auf 6 % gesunken war. Auch dieser Versuch lieferte dieselben Erscheinungen wie der vorhergehende. Die an den Platinelektroden gemessenen Potentiale zeigen starke Unregelmässigkeiten, welche von einer unzweckmässigen Anordnung derselben herrühren, wodurch sie von Stromlinien beeinflusst wurden. Jedenfalls haben diese Unregelmässigkeiten auch darin ihre Ursache, dass die Elektroden immer mit Kupfer behaftet waren, welches durch das Titanosulfat nach Erreichung des Potentials von — 0,35 Volt niedergeschlagen wurde.

Die Tatsache, dass metallisches Kupfer imstande ist, Titansulfatlösungen zu reduzieren, steht natürlich durchaus nicht im Widerspruch zu dem Umstand, dass durch Titanosulfatlösungen umgekehrt metallisches Kupfer aus Kupfersulfatlösungen abgeschieden werden kann. Das geht ja schon aus dem oben Gesagten hervor, wonach die Reduktion der Titanisulfatlösung solange durch metallisches Kupfer geschieht, bis die Titano-Titani-Sulfatlösung ein gleiches Potential wie das Kupfer in Kupfersulfatlösung besitzt. Uebersteigt das Potential durch weitere Reduktion (mit Wasserstoff) das Kupferpotential, so muss umgekehrt Kupfer aus seinen Salzlösungen reduziert werden. Dies steht vollkommen im Einklang mit der von *Knecht-Hibbert* angegebenen Vorschrift, einen grossen Ueberschuss weitgehend reduzierter Titansulfatlösung zu verwenden, um Kupfer quantitativ auszufällen. Durch die grosse Menge von dreiwertigem Titan in der Lösung wird eben verhindert, dass das Potential der Titanlösung auf das Kupferpotential zurücksinkt.

IV. Versuch an der Quecksilberkathode.

Um diesen Versuch durchzuführen, wurde der Boden des Kathodenraums mit einer ca. 0,5 cm hohen Quecksilberschichte bedeckt und die Stromzuleitung mittels eines in Glas eingeschmolzenen Platindrahtes hergestellt. An dieser Quecksilberkathode wurden, nachdem die allgemeinen Vor-

sichtsmassregeln erfüllt waren, 180 ccm einer 0,20 gr-atomaren Titansulfatlösung in 10 %iger Schwefelsäure reduziert. Die in Anwendung kommende Stromdichte betrug 0,25 Amp. pro 100 qcm. Die Potentiale der Lösung wurden an Quecksilber nach Stromunterbrechung gemessen.

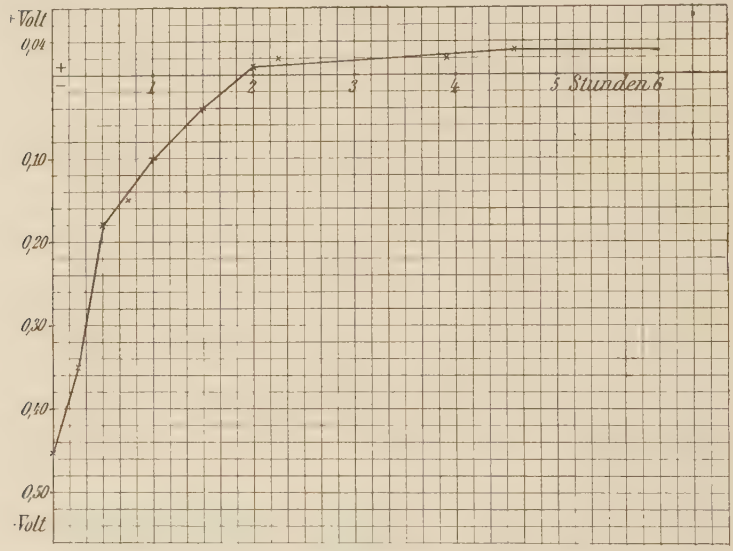
Versuchs-zeiten	Potentiale an Hg.	ccm $KMnO_4$	% Ti ···	Reduk-tionsgrad	Durch-schnitts-ausbeute.
0'	—0,45				
15'	—0,25				
30'	—0,18				
45'	—0,15				
1 h	—0,10				
1 h 15'	—0,06				
1 h 30'	—0,04				
1 h 45'	—0,02				
2 h	+ 0,01				
2 h 15'	0,02				
2 h 30'	0,02				
3 h 55'	0,02				
4 h 35'	0,03				
4 h 50'	0,03				
5 h 10'	0,03	4,15	0,196%	27,8%	46,6%

Tiegel = 7,9362 gr
8,0538

TiO_2 = 0,1176 gr
= 0,705% Ti gesamt.

Wie die Tabelle zeigt, blieb das Potential der Lösung, sobald es den Betrag von + 0,024 Volt erreicht hatte, trotz Stromdurchgang fast 3 Stunden konstant. Dieses Potential würde, wenn es ein Titanpotential wäre, fast vollständige Reduktion der Titanlösung anzeigen. Dagegen spricht jedoch, dass die angewandte Strommenge nicht dem gesamten Titan entsprach. Eine Untersuchung des Elektrolyten ergab auch,

dass nur 27,8 % des Gesamttitans reduziert waren. Demnach konnte das gemessene Potential kein Titanpotential sein. Es ist aber nicht anzunehmen, dass mit dem Konstantbleiben des Potentials die elektrolytische Reduktion aufhörte, sondern es lag die Vermutung nahe, dass die Titanlösung an der Quecksilberkathode wohl vollständig zu reduzieren ist, dass jedoch die Reduktion von Potential + 0,02 Volt an nur mit sehr geringen Stromausbeuten durchgeführt werden kann.



Um diese Annahme auf ihre Richtigkeit zu prüfen, wurde ein zweiter Versuch unter den gleichen Bedingungen angesetzt und mit einer Stromdichte von 0,25 Amp. pro 100 qcm durchgeführt. Die wichtigsten Resultate sind nebenstehend zusammengestellt. Wie man sieht, lässt sich die Titanlösung an der Quecksilberkathode weiter reduzieren. Doch dauert es sehr lange, bis alles Titan reduziert ist, weil die Stromausbeuten gegen Schluss auf sehr geringe Werte sinken und die angewandte Stromstärke infolge der anzuwendenden geringen Stromdichte und der kleinen Kathodenoberfläche sehr klein gewählt werden musste (0,08 Amp.).

Versuchs-dauer	Potentiale	Reduk-tionsgrad	Durch-schnitts-ausbeuten.	Jeweiliger Gehalt des Elektrolyten an Ti.
0'	—0,45	0%		
2h 25'	—0,05	8,1%	53%	1,32%
32h 20'	+0,17	67,9%	31%	1,28%
142h 15'	+0,19	91,1%	2,4%	1,13%

Da das Quecksilber schon für sich ein sehr tiefes Potential hat (— 0,69 Volt), so wird man nur zu Beginn des Versuches an Quecksilber ein positiveres Potential messen, als der Titanlösung entspricht. Hat sich jedoch mit weiterer Reduktion das Potential der Lösung über das Quecksilberpotential erhoben, so müsste man am Quecksilber die Titanpotentiale messen können. Nun sind aber die Potentiale höher als am Platin und zwar am Anfang mehr als am Ende der Reduktion. Daher lassen sich die Werte nicht als Gleichgewichtspotentiale der Lösung erklären, sondern man muss vielmehr annehmen, dass hier Wasserstoffpotentiale vorliegen, herrührend von der elektrolytischen Beladung des Quecksilbers mit Wasserstoff, welche Beladung auch nach Stromausschaltung sich nur sehr langsam mit der Titanlösung ins Gleichgewicht setzt, sodass sich auch nach längerer Unterbrechung noch nicht die Potentiale der Lösung am Quecksilber messen lassen.

Vielleicht wäre auch an die Bildung von Titanamalgam zu denken, dessen Potential selbstverständlich höher liegt als das Gleichgewichtspotential der Titanlösung und bei Anwesenheit von geringen Mengen $Ti^{\cdots}$ eine grössere Differenz zeigt als am Schluss bei sehr hoher $Ti^{\cdots}$-Konzentration.

Kurze Uebersicht über die Reduktion von Titanisulfat.

Mit dem letzten Versuche wurden die Untersuchungen über das Sulfat abgeschlossen. Die während der Versuchsreihe erzielten wichtigsten Resultate sollen im Nachstehenden nochmals kurz wiedergegeben werden.

Die farblosen Titanisulfatlösungen nehmen ebenso wie das Titantetrachlorid mit beginnender Reduktion zuerst eine schmutziggelbe, dann braune und schliesslich undurchsichtige braunschwarze Farbe an. Erst bei hohem Reduktionsgrad schlägt die Farbe der Lösung in violett um, und wird mit vollendeter Reduktion rein blauviolett (Titantrichlorid rotviolett) und vollständig durchsichtig.

Uebereinstimmend mit dem Chlorid zeigt auch die Potentialkurve der Titani-Titano-Sulfatlösungen einen markanten Knickpunkt. Derselbe ist natürlich auch dadurch verursacht, dass die Dissozation des vierwertigen Titans weit geringer ist als die des dreiwertigen. Wie die Versuche ergaben, ist beim Sulfat die Dissozation des vierwertigen Titans noch schwächer als beim Chlorid.

Die untersuchten Lösungen waren an allen Kathoden, mit Ausnahme der Platinkathode, vollständig zu reduzieren. An dieser wurden die letzten Reste von vierwertigem Titan nicht mehr verändert, weil die Titani-Titano-Lösung ein Gleichgewichtspotential von + 0,07 Volt erreichte, und damit bei weiterer Reduktion am Platin unter Wasserstoffentwicklung sich wieder hätte oxydieren müssen.

An der Platin- und Quecksilberkathode erfolgt die Reduktion des Titansulfats lediglich durch elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoff; auch bei der Kupferkathode wird der grösste Teil des Titans durch Wasserstoff reduziert, nachdem zu Beginn der Reduktion durch den rein chemischen Einfluss des Kupfers so viel vierwertiges Titan in dreiwertiges übergeführt worden war, dass das Potential der Titanlösung das Kupferpotential erreichte. An der Bleikathode endlich erfolgt die Reduktion des Titansulfats in der Weise, dass Blei in Bleisulfat übergeht und dabei das vierwertige Titan zum dreiwertigen reduziert. Durch den elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoff wird das Bleisulfat wieder zu metallischem Blei reduziert. Die Reduktion verläuft vollständig in diesem Sinne, denn das Potential der Titanolösung liegt noch beträchtlich unter dem Bleipotential.

II. Teil.

Elektrolytische Reduktionsversuche organischer Körper bei Gegenwart von Titanlösungen.

Wie die bisherigen Versuche zeigten, erstrecken sich die Potentiale der Titanlösung von beginnender bis zu vollendeter Reduktion über ein grosses Gebiet. Es werden sich aus diesem Grunde derartige Lösungen mit Vorteil als Ueberträger zur Reduktion anderer Körper verwenden lassen, vorausgesetzt, dass letztere bei einem Potential vor sich geht, welches noch in das Gebiet der Titanpotentiale fällt. Von diesem Gedanken ausgehend, wurden einige Versuche mit Zusätzen organischer Substanzen zu Titanlösungen ausgeführt, die zum grössten Teil von gutem Erfolg begleitet waren. Doch ist die Anwendung von Titan nur dann mit Vorteil verknüpft, wenn die Reduktionspotentiale der betreffenden Körper nicht zu hoch liegen, da, wie alle vorausgegangenen Versuche lehren, die Stromausbeuten mit der Zunahme von dreiwertigem Titan ausserordentlich abnehmen und selbst bei kleinen Stromdichten für die Praxis ganz ungenügend sind.

Versuche mit Zimmtsäure.

Die Versuche wurden in der Weise durgeführt, dass Titanlösungen, deren Gehalt ca. 0,25 gr-atome betrug, an einer Platinkathode nach Zusatz von Zimmtsäure mit einer früher angewandten Stromdichte der elektrolytischen Reduktion unterworfen wurden. Im Verlaufe der Elektrolyse wurden die nach Stromunterbrechung an der Kathode auftretenden

Potentiale gemessen und ihre Werte mit den früher gefundenen verglichen. Etwaige Abweichungen liessen auf besondere Reaktionen schliessen.

Bei dem ersten Versuch wurden 180 ccm einer Lösung von $TiCl_4$ in 30%iger Salzsäure mit 2,5 gr Zimmtsäure versetzt und in dem bisher stets angewandten Apparat mit einer Stromdichte von 0,75 Amp. elektrolysiert. Die Zimmtsäure, welche vorher mit wenig Wasser fein angerieben wurde, blieb ungelöst und wurde durch die Rührung im Elektrolyten fein verteilt. Mit fortschreitender Reduktion stieg das Potential der Lösung genau wie bei einem früheren Versuche ohne Zimmtsäure an. Sobald jedoch das Potential der Lösung den Wert — 0,06 Volt erreicht hatte, blieb es konstant, während es ohne Zimmtsäure auf — 0,03 Volt steigen kann. Der Versuch wurde noch 10 Std. weiter geführt, ohne dass das Potential gestiegen wäre.

Ein Teil der Zimmtsäure war immer noch ungelöst. Da wie gesagt, das Endpotential der Titanlösung bei — 0,03 Volt liegt, ist anzunehmen, dass vom Potential — 0,06 Volt an die Reduktion der Zimmtsäure einsetzt, indem das frisch gebildete Titantrichlorid unter Reduktion von Zimmtsäure wieder oxydiert wird. Um das Endpotential — 0,03 Volt zu erreichen, hätte der Versuch noch lange fortgeführt werden müssen, denn wie die früheren Versuche zeigten, sinken die Stromausbeuten bei einer nahezu vollständig reduzierten Titanlösung auf sehr kleine Werte, sodass natürlich auch die Zimmtsäure nur mit schlechten Ausbeuten im vorliegenden Falle zur Hydrozimmtsäure zu reduzieren ist.

Nachdem der Versuch unterbrochen war, wurde der ungelöst gebliebene Anteil abfiltriert und mit Wasser nachgewaschen. Das Filtrat wurde, um die etwa gelöste Hydrozimmtsäure zu isolieren, oft mit Aether ausgeschüttelt. Die Auszüge hinterliesen nach dem Abdestillieren des Aethers ein schwach gelblich gefärbtes Oel, das auch nach Abkühlen nicht erstarrte. Dieses wurde dann mit Aether in eine Krystallisierschale gespült, und darin der Aether verdunsten lassen.

Nach einem halben Tag hatten sich in der Schale weisse Nadeln ausgeschieden, welche bis 2 cm lang waren und den charakteristischen Geruch der Hydrozimmtsäure besassen. Nach dem Umkrystallisieren wiesen sie den Schmelzpunkt bei 46,5—47° C. auf, welcher der Hydrozimmtsäure zukommt. Es gelingt also tatsächlich, die Zimmtsäure mittels Titansalz als Ueberträger zu reduzieren. Da jedoch diese Reaktion, erst kurz bevor die Titanlösung vollständig reduziert ist, eintritt, hat sie aus den oben genannten Gründen keinen praktischen Wert.

Dass das Potential — 0,06 Volt in der Tat das Reduktionspotential der Zimmtsäure ist bewies ein Versuch, bei welchem eine vollständig reduzierte Titanlösung von — 0,03 Volt mit etwas Zimmtsäure versetzt und gut durchgerührt wurde. Das Potential der Lösung stellte sich in kürzester Zeit auf den Wert — 0,06 Volt ein.

Es wurde noch der Versuch gemacht, die Stromausbeute bei der Reduktion der Zimmtsäure dadurch zu verbessern, dass man durch Anwendung einer alkoholischen Titanlösung die Konzentration der gelösten Zimmtsäure erhöht. Zu diesem Zwecke wurde eine Titanchloridlösung benützt, welche einen Gehalt von 30% Salzsäure und ca. 50% Alkohol hatte. Diese Lösung wurde zunächst unter den gleichen Bedingungen wie bei früheren Versuchen an der Platinkathode vorreduziert. Bei — 0,03 Volt blieb auch hier bei Gegenwart von Alkohol das Potential der Lösung konstant. Sobald jedoch 2,5 gr Zimmtsäure, die in wenig Alkohol gelöst waren, zugesetzt wurden, ging das Potential der Lösung auf — 0,06 Volt zurück, also auf denselben Wert, wie beim Zusatz von Zimmtsäure zu einer reduzierten Titanlösung, welche keinen Alkohol enthielt. Dieses Potential hielt die Lösung während der Elektrolyse ca. 70 Stunden konstant. Aber auch jetzt trat an der Kathode starke Wasserstoffentwicklung ein, die erhofften besseren Ausbeuten liessen sich also nicht erreichen. Durch den angewandten Strom von 0,45 Amp. hätte nämlich die Zimmtsäuremenge von 2,5

gr. schon in circa 2 Stunden reduziert sein sollen, wenn die Reaktion mit absoluten Stromausbeuten vor sich gegangen wäre.

Nachdem nach 71 Stunden das Potential des Elektrolyten wieder auf — 0,03 Volt gestiegen war, wurde die Reduktion als beendigt angesehen und der Elektrolyt untersucht. Eine Probe desselben schied in der Krystallisierschale, nachdem der Alkohol weggedampft war, keine Krystalle mehr ab. Es konnten deshalb keine nennenswerten Mengen von Zimmtsäure mehr anwesend sein, da diese sonst infolge ihrer sehr geringen Löslichkeit im Wasser sich ausscheiden mussten. Die Verarbeitung des Elektrolyten geschah in der Weise, dass der Alkohol im Kohlensäurestrom abdestilliert wurde und der Destillationsrückstand mehreremale ausgeäthert wurde. Aus den ätherischen Lösungen wurde der Aether abdestilliert, wobei ein gelbbraunes Oel von saurer Reaktion und eigentümlichem Geruch hinterblieb. Dieses war nicht zum Krystallisieren zu bringen, weder in der Kälte noch durch Impfen mit einem Kryställchen Hydrozimmtsäure. Bei dem Versuch, das Oel durch Behandeln mit Sodalösung in das Natriumsalz zu verwandeln, zeigte es sich, dass es darin nur zum Teil löslich war. Das Ungelöste wurde von der wässerigen Lösung durch Aether getrennt. Aus der wässerigen Lösung liess sich mit Salzsäure ein milchiger Körper ausfällen, der mit Aether aufgenommen wurde. Nach dem Verdampfen des Aethers hinterblieb ein schwach gelb gefärbter Rückstand, der einigemale mit Wasser umkrystallisiert wurde. Durch Geruch und Schmelzpunkt, der zu 47° C gefunden wurde, wurde er als Hydrozimmtsäure identifiziert.

In dem gelben Oel, das nach Entfernung der Säure einen reinen Estergeruch hatte und dessen alkoholische Lösung in Wasser eine milchige Trübung ergab, konnte eigentlich nur ein Ester vorliegen. Das Oel wurde deshalb mit starker wässeriger Kalilauge am Rückflusskühler gekocht, wobei es sich auflöste. Nachdem eine Probe dieser Lösung bei der Zugabe von Wasser keine Trübung mehr zeigte, wurde der

entstandene Alkohol abgedampft und durch die Jodoformreaktion identifiziert. Der Salzrückstand wurde in Wasser gelöst, angesäuert und die Säure mit Aether ausgeschüttelt. Sie hatte den charakteristischen Geruch der Hydrozimmtsäure; doch musste sie noch einigemale umkrystallisiert werden, bis sie rein weiss war. Ihr Schmelzpunkt wurde dann ebenfalls bei 46° C gefunden. Das Oel bestand daher aus Hydrozimmtsäureester, dessen Bildung durch den anwesenden Alkohol, infolge der kondensierten Einwirkung der starken Salzsäure erfolgte.

Versuche mit Benzaldehyd.

Benzaldehyd reagiert mit entstehendem Wasserstoff unter Bildung von Hydrobenzoin, in dem 2 Moleküle Benzaldehyd unter Addition von 2 H zusammentreten. Der nachfolgende Versuch sollte zeigen, ob diese Reaktion auch elektrolytisch an der Platinkathode mit einer Titanlösung als Ueberträger durchzuführen ist. Zu diesem Zwecke wurden 180 ccm einer 0,25 gr-atomaren Titanchloridlösung mit 10 gr. Benzaldehyd reduziert. Letzterer wurde durch kräftige Rührung im Elektrolyten fein verteilt. Gleichzeitig wurde in den Stromkreis ein Knallgasvoltameter eingeschaltet, um einen Ueberblick über die jeweiligen Stromausbeuten zu haben.

Wie man aus nebenstehender Tabelle, in welcher die Resultate des Versuches zusammengetragen sind, ersieht, stieg das im stromlosen Zustand an der Kathode auftretende Lösungspotential bis zu einer Höhe von — 0,28 Volt normal an. Von da ab blieb das Potential der Lösung konstant; auffallend war jedoch, dass sofort nach Stromunterbrechung stets ein höheres Potential gemessen wurde, das erst sehr langsam auf den Wert — 0,28 Volt herabsank, auch eine in die Lösung eingetauchte Vergleichselektrode verhielt sich in derselben Weise. Diese wies während der Elektrolyse ziemlich schwankende Werte auf, die stets positiver waren als das konstante Potential, bis etwa — 0,23 Volt.

Daraus folgt, dass bei dem Reduktionspotential (— 0,28 V.) die Reaktionsgeschwindigkeit des Benzaldehyds sehr

klein ist, sodass die dort vorhandene $TiCl_3$ — Menge noch nicht genügt, um die Reduktion des Benzaldehyds zu bestätigen. Es muss vielmehr durch den Strom die Konzentration des $TiCl_3$ erst auf höhere Beträge gesteigert werden, damit die Reduktion desselben mit der Bildung von neuem $TiCl_3$ gleichen Schritt hält.

Versuchszeiten	Potentiale	ND_{100}	Stromausbeuten in %en.	Versuchszeiten	Potentiale	ND_{100}	Stromausbeuten in %en.
0'	—0,63	1	90	4 h 10'	—0,28	2	40
15'	—0,35	2	75	4 h 15'	—0,28	1	55
30'	—0,32	1	96	5 h	—0,28	1	47
1 h	—0,29	1	90	5 h 15'	—0,17	1	39
1 h 5'	—0,28	2	90	8 h 15'	—0,16	1	15
1 h 25'	—0,28	2	90	9 h 45'	—0,16	1	14
1 h 50'	—0,27	2	90	Nach 12 Stunden Unterbrechung.			
2 h 10'	—0,28	2	90		—0,28		
3 h 5'	—0,28	2	70	12 h 45'	—0,16	1	10
3 h 40'	—0,28	1	70	13 h 10'	—0,16	1	7
3 h 50'	—0,28	2	50	31 h	—0,03	1	0

Im weiteren Verlauf der Elektrolyse steigt das Potential auf — 0,16 Volt an und bleibt bei diesem Wert von neuem konstant, sodass man einen zweiten Reduktionspunkt des Benzaldehyds hier annehmen muss. Es ist merkwürdig, dass dieses Potential nach sehr langer Stromunterbrechung (12 h) wieder bis zu dem Werte 0,28 Volt sinkt, also auf das erste Reduktionspotential, wo es beliebig lange sich konstant hält. Das höhere Potential von — 0,16 Volt darf nicht destoweniger als ein eigentliches Reduktionspotential betrachtet werden, da seine Konstanz während einer 3/4-stündigen Stromunterbrechung anhielt. Man könnte daher annehmen, dass mit der Verringerung der Menge des Benzaldehyds seine Reaktionsgeschwindigkeit ausserordentlich stark abnimmt, sodass das erste Potential von — 0,28 Volt sich erst nach sehr langer Zeit wieder einstellt.

Der Versuch wurde erst unterbrochen, nachdem die Stromausbeute auf 0% gesunken war und die Lösung das Endpotential der reduzierten Titanlösung von — 0,03 Volt aufwies. Im Elektrolyten, der eine durchsichtige, violette Farbe hatte, schwammen graue feste Massen. Diese wurden abfiltriert und ausgewaschen. Eventuell noch vorhandene geringe Mengen von Benzaldehyd und im Verlauf der Reduktion entstandener Benzylalkohol wurden mit Wasserdampf übergetrieben. Der unlösliche Körper fiel aus einer Lösung in heissem Alkohol durch Zusatz von viel Wasser immer nur milchig aus; deshalb wurde er wieder ausgeäthert und die ätherische Lösung verdunsten lassen. Die dabei entstehende Krystallmasse wurde noch zweimal aus Essigsäure umkrystallisiert und abgepresst. Der Schmelzpunkt wurde zu 132,5° C (statt 133—134° C) gefunden. Es ist also gelungen, auf diesem Wege Hydrobenzoin darzustellen.

Der von dem Hydrobenzoin abfiltrierte salzsaure Elektrolyt, sowie das Wasserdampfdestillat wurden ausgeäthert und die beiden ätherischen Lösungen vereinigt. Der Aether wurde abdestilliert, wobei ein gelbliches Oel hinterblieb, welches zuerst mit konzentrierter $NaHSO_4$-Lösung zur Entfernung von etwa noch vorhandenem Aldehyd durchgeschüttelt wurde. Darauf wurde es zur Entfernung von Benzoesäure, die durch Oxydation von Benzaldehyd an der Luft entsteht, und gewöhnlich auch schon im käuflichen Produkte enthalten ist, noch mit Sodalösung durchgeschüttelt. Das Oel wurde dann nochmals mit Aether aufgenommen. Nachdem dieser verdunstet war, hinterblieb eine kleine Menge eines Oeles, das seinen Eigenschaften nach nichts anderes sein konnte als Benzylalkohol. Zur Identifizierung wurde der Siedepunkt bestimmt, er betrug 200° C (statt 207° C). Wegen der geringen Menge war es nicht möglich, eine weitere Reinigung zwecks Ausführung einer Elementaranalyse vorzunehmen. Doch dürfte nach dem gefundenen Siedepunkt zweifellos Benzylalkohol vorliegen.

Dass bei diesem Versuche zwei Reduktionsprodukte

entstanden, überraschte nicht sehr, da schon der Umstand, dass die Potentiale des Elektrolyten bei zwei Werten eine Zeit lang konstant bleiben, darauf aufmerksam gemacht hatte. wie oben erwähnt wurde, ist die Geschwindigkeit, in der die Reduktion des Benzaldehyds zu Hydrobenzoin erfolgt, geringer, als die der elektrolytischen Reduktion des Titanchlorids. Dieser Unterschied wächst, je mehr Aldehyd bereits verändert ist, sodass das Titanpotential schliesslich trotz der Gegenwart von Benzaldehyd erheblich ansteigen kann. Bei dem neuen konstanten Wert — 0,16 Volt kann natürlich der Aldehyd immer noch zu Hydrobenzoin reduziert werden; es ist aber wahrscheinlicher, anzunehmen, dass bei diesem Potential die Reduktion auch nach einer anderen Richtung vor sich geht, weil die Lösung dieses Potential lange konstant blieb. Aus den Mengeverhältnissen des Reduktionsproduktes darf man schliessen, dass bei diesem Punkt die Reduktion des Benzaldehyds zu Benzylalkohol der Hauptsache nach erfolgt.

Versuch mit Aceton.

Aehnlich dem vorhergehenden Versuch sollte noch untersucht werden, ob Aceton sich im Bereiche der Titanpotentiale reduzieren liese. Am Natriumamalgam wird es bekanntlich zu Isopropylalkohol reduziert. Um den Versuch durchzuführen, wurde der Titanlösung 20 gr. Aceton zugesetzt, die durch kräftiges Rühren fein verteilt wurden.

Wie die Tabelle zeigt steigen die Potentiale der Titanlösung im Verlaufe der Reduktion ganz normal an. Es war deshalb anzunehmen, dass das Aceton keine Veränderung erlitt.

Versuchszeiten	0'	10'	25'	1h15'	1h45'	2h10'	2h40'	4h15'	6h45'
Potentiale	—0,63	—0,21	—0,18	—0,15	—0,14	—0,12	—0,10	—0,07	—0,03

In der Tat konnten auch weder in den entweichenden Kathodengasen Kohlenwasserstoffe noch im Elektrolyten Isopropylalkohol nachgewiesen werden, sodass der Versuch das erhoffte Resultat nicht ergeben konnte. Das Reduktions-

potential des Acetons liegt also wesentlich höher als das Titanpotential.

Versuche mit Chloressigsäuren.

Die Chloressigsäuren werden von naszierendem Wasserstoff in Essigsäure übergeführt. Dabei gelingt es jedoch nicht, die Reaktion so durchzuführen, dass nur ein bestimmtes Zwischenprodukt entsteht; vielmehr bestehen bei noch nicht vollständiger Reduktion alle möglichen Reaktionsprodukte nebeneinander. Die nachfolgenden Versuche hatten nun den Zweck, die Chloressigsäuren elektrolytisch zu reduzieren und durch Zusatz einer Titanlösung einen stufenweisen Ersatz des Chlors zu erreichen, indem durch die Titanlösung das Potential auf dem Wert gehalten wurde, bei welchem die einzelnen Säuren zur nächst niedrigen Stufe reduziert werden. Vorausgesetzt ist natürlich, dass diese Potentiale nicht sehr nahe bei einander liegen.

Elektrolytische Reduktion der Trichloressigsäure.

160 ccm einer 0,25 gr-atomaren Titanchloridlösung wurden nach Zusatz von 15 gr Trichloressigsäure an der Platinkathode mit einer Stromdichte von 1 Amp. bei 60 qcm wirksamer Kathodenfläche reduziert. Dabei stieg das Potential der Titanlösung nicht in normaler Weise an, sondern blieb zuerst einige Stunden bei einem Wert von — 0,26 Volt konstant. Während dieser Versuchszeit wurden fast 100 %ige Ausbeuten erzielt. Aus der Konstanz des Potentials und der dabei auftretenden hohen Stromausbeute folgt, dass die Trichloressigsäure an der Reduktion teilnimmt und zwar mit grosser Reaktionsgeschwindigkeit. Es liegt nahe anzunehmen, dass hierbei ein Chloratom der Trichloressigsäure durch Wasserstoff ersetzt wird.

Wie die Tabelle zeigt, steigen die Potentiale im weiteren Verlaufe des Versuches langsam an (wobei noch gute Stromausbeuten auftreten), um dann von neuem bei — 0,05 bis — 0,06 Volt konstant zu werden. Dieses konstante Poten-

tial und die dabei gleichzeitig auftretenden Stromausbeuten zeigen den Ersatz des zweiten Chlors durch Wasserstoff an. Der Versuch wurde solange fortgeführt, bis die Stromausbeute auf 0 % zurückging, wobei sich das Potential der Lösung nunmehr auf — 0,03 Volt, dem Endpotential der Titanlösung hob. Daraus kann man ohne weiteres den Schluss ziehen, dass eine weitere Reduktion der Monochlor-Essigsäure nicht mehr erfolgt, der Elektrolyt also nur Monochloressigsäure enthalten konnte.

Versuchszeiten	Potentiale	Ausbeuten in %en	Versuchszeiten	Potentiale	Ausbeuten in %en
35'	—0,29	98,7	8 h 35'	—0,08	86
50'	—0,29	99	10 h 25'	—0,05	67
1 h 10'	—0,28	99	12 h 10'	—0,05	50
2 h 30'	—0,26	99	16 h 20'	—0,05	50
3 h 25'	—0,26	99	20 h 55'	—0,05	50
5 h	—0,25	99	26 h 55'	—0,06	45
5 h 30'	—0,17	99	30 h	—0,06	15
6 h 40'	—0,16	99	33 h	—0,06	7
7 h 50'	—0,12	95	35 h	—0,03	6

Die Untersuchung des Elektrolyten geschah folgendermassen. Die Lösung wurde mit Calciumkarbonat im Ueberschuss neutralisiert und am Rückflusskühler solange gekocht, bis keine CO_2 mehr entstand. Dabei muss die vorhandene Monochloressigsäure in glykolsaures Calcium übergeführt werden. Nachdem die Kohlensäureentwicklung aufgehört hatte, wurde erkalten lassen, von dem Rückstand dekantiert und letzterer mehrmals mit heissem Wasser ausgekocht. Dabei geht das Calciumchlorid und glykolsaures Calcium in Lösung. Diese wurde eingedampft, der Rückstand heiss zerkleinert, nochmals scharf getrocknet und einigemale mit absolutem Alkohol behandelt, um das Chlorcalcium wegzulösen. Der Rückstand wurde zur Freimachung der Glykolsäure in Wasser aufgenommen, mit der berechneten Menge Oxalsäure

versetzt und das ausgefallene Calciumoxalat abfiltriert. Das Filtrat wurde bis zur Syrupdicke eingedampft und dann über konzentrierter Schwefelsäure stehen lassen. Nach einigen Stunden schieden sich lange, spiessförmige Krystalle aus, die abgepresst wurden und deren Schmelzpunkt bei 79° gefunden wurde. Dieser Schmelzunkt stimmt mit dem der Glykolsäure überein. Das Endprodukt der Elektrolyse von Trichloressigsäure bei Gegenwart von Titansalzen ist also in der Tat die Monochloressigsäure; als Zwischenprodukt muss die Dichloressigsäure gebildet werden.

Um dies zu beweisen, wurde ein neuer Versuch unter denselben Bedingungen angesetzt; die Reduktion wurde jedoch nur solange fortgeführt, bis das erste konstante Potential überschritten wurde. Dann wurde der Elektrolyt auf Dichloressigsäure untersucht. Zu diesem Zwecke wurde er mit K_2CO_3 neutralisiert, aufgekocht und die Titansäure abfiltriert. Das alkalische Filtrat wurde zur Trockne eingedampft und mit heissem Alkohol ausgezogen, in welchem dichloressigsaures Kalium löslich ist. Die alkoholischen Auszüge wurden vereinigt und der Alkohol verdampft. Der Rückstand wurde nochmals aus Alkohol umkrystallisiert, wobei weisse, atlasglänzende Blättchen resultierten, welche ganz die Eigenschaften des dichloressigsauren Kaliums aufwiesen. Aus dem trocknen Kalisalz liess sich durch Erhitzen im Salzsäurestrom eine wasserhelle Flüssigkeit abdestillieren, die nach der Fraktionierung einen Siedepunkt von 189—190° C besass, also unzweifelhaft Dichloressigsäure vorstellte.

Es gelingt also, die Trichloressigsäure elektrolytisch bei Gegenwart von Titansalz nacheinander in Dichlor- und Monochloressigsäure überzuführen. Die Reduktion der Monochloressigsäure dagegen ist bei den Titanpotiantialen nicht ausführbar, wie ich durch einen besonderen Versuch mit Sicherheit nachweisen konnte.

Bei demselben wurden 180 ccm einer 0,25 gr-atomaren Titantetrachloridlösung nach Zusatz von 15 gr Monochloressigsäure an der Platinkathode mit einer Stromdichte von

1 Amp. reduziert. Die Potentiale, welche der Elektrolyt im Verlaufe der Reduktion zeigte, sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt. Sie lassen schon ohne weiteres deutlich erkennen, dass sich die Reduktion nur auf das Titanchlorid erstreckte. Denn der Potentialanstieg ist genau derselbe wie bei der Reduktion einer Titanchloridlösung für sich. Trotzdem unterliess ich es nicht, zu prüfen, ob sich im Elektrolyten Essigsäure vorfindet.

Versuchszeiten	Potentiale	$N.D_{100}$ in Amp.	Ausbeuten in %en	Versuchszeiten	Potentiale	$N.D_{100}$ in Amp.	Ausbeuten in %en
0'	—0,63	0,75					
35'	—0,19	0,75	78	2 h 55'	—0,11	1	30
1 h	—0,17	1	55	3 h 30'	—0,09	1	9
1 h 40'	—0,15	1	49	4 h 45'	—0,03	1	2,5
2 h 35'	—0,12	1	37	4 h 50'	—0,03	1	0

Nachdem die Reduktion des Titanchlorids vollkommen beendet war, wurde die Lösung in einen Kolben gebracht und zur Hälfte abdestilliert. In dem Destillat musste dann neben unveränderter Monochloressigsäure die eventuell gebildete Essigsäure enthalten sein. Um beide zu trennen, wurde das Destillat mit überschüssigem Kali am Rückflusskühler gekocht, wodurch die Monochloressigsäure in Glykolsäure übergeführt wird, welche mit Wasserdampf nicht flüchtig ist. Nachdem wieder mit Salzsäure angesäuert war, wurde nochmals destilliert, das Destillat, in welchem nun die gebildete Essigsäure vorhanden sein musste, wurde mit Soda bis zur alkalischen Reaktion versetzt und eingedampft. Der Rückstand wurde auf Essigsäure geprüft. Mit Arsenik erhitzt, trat kein Kakodylgeruch auf; es ist daher auch nicht die Spur Essigsäure vorhanden gewesen; demnach genügt das Potential der Titanlösung nicht, um das Chlor der Monochloressigsäure durch Wasserstoff zu ersetzen.

Reduktion von Farbstoffen.

Zur Bestimmung von Farbstoffen wurden von *Knecht* und *Hibbert* Titanlösungen verwendet. Die Ausführung erfolgte in der Weise, dass eine bestimmte Menge des Farbstoffes mit überschüssiger Titanolösung reduziert wurde, und dann der Ueberschuss mit Permanganatlösung zurücktitriert wurde. Dabei wurde beobachtet, dass die Resultate immer etwas zu niedrig ausfielen, wenn der Ueberschuss von Titanlösung nicht gross war. Besonders bei der Bestimmung von Nitrokörpern wurden nur bis zu 90% des Farbstoffes gefunden. Sobald jedoch ein grosser Ueberschuss von Titanlösung verwendet wurde, ergaben sich richtige Resultate. Diese Erscheinung deutet darauf hin, dass die Titanlösung erst von einem gewissen Reduktionsgrad an, d. h., wenn sie ein bestimmtes Potential erreicht hat, die Farbstoffe reduziert. Im Nachfolgenden wurden einige Versuche angestellt, um diese Potentiale zu bestimmen, bei denen die Reduktion verschiedener Farbstoffe erfolgt.

Versuche mit Indigo.

Da ein Versuch mit Indigosulfosäure ein brauchbares Resultat nicht lieferte, wurde Indigo selbst bei Gegenwart von Titanlösung reduziert. Der dazu angewandte Indigo (5 gr) wurde mit Wasser fein angerieben und mit der Titanchloridlösung durch kräftiges Rühren gut vermischt. Schon nach 30 Minuten war deutliche Missfärbung zu beobachten und das Potential der Lösung stellte sich dabei auf einen konstanten Wert von — 0,15 Volt ein. Der Versuch wurde noch ca. 7 Stunden weitergeführt, ohne dass sich das konstante Potential geändert hatte. Es ergibt sich hieraus mit Bestimmtheit, dass Indigo erst von einem Potential von — 0,15 Volt an reduziert werden kann.

Versuch mit Krystallviolett.

Auch dieser Versuch hatte den Zweck, das Potential festzustellen, bei welchem die Reduktion des Farbstoffes be-

ginnt. Zu 180 ccm der Titanchloridlösung wurden 4 gr Krystallviolett gegeben und diese Lösung, welche eine rotbraune Farbe angenommen hat, mit 0,6 Amp. elektrolysiert. Die Potentiale der Lösung stiegen bis zum Endpotential der Titanlösung normal an, ohne dass man daraus auf eine Mitwirkung des Farbstoffes schliessen konnte. Jedoch zeigte die Farbenänderung des Elektrolyten und der Umstand, dass noch Stromausbeuten erzielt wurden, nachdem schon alles Titan reduziert war, dass der Farbstoff verändert wurde. Als die Stromausbeuten auf 0 % gesunken waren, war die ursprünglich rotbraune Farbe des Elektrolyten in schmutzig Gelbgrün umgeschlagen. Der Farbstoff war vollständig reduziert worden; denn eine Probe ergab mit viel Wasser keine Violettfärbung mehr, welche aber sofort durch Zugabe von etwas Bleisuperoxyd hervorgerufen wurde. Ein eigentliches Reduktionspotential liess sich bei diesem Versuch nicht feststellen.

Versuchszeiten	Potentiale in Volt	Ausbeuten in %en.	Versuchszeiten	Potentiale in Volt	Ausbeuten in %en.
10'	—0,17	57	3 h 50'	—0,04	15
20'	—0,15	67	4 h 5'	—0,03	14
55'	—0,12	68	4 h 50'	—0,03	5
1 h 30'	—0,09	64	5 h 20'	—0,03	1,7
1 h 55'	—0,07	47	6 h 40'	—0,03	0
2 h 25'	—0,06	32			

Versuche mit Helianthin.

Es wurden 180 ccm Titanchloridlösung mit 5 gr. Helianthin zum Reduktionsversuch verwendet. Wie die Tabelle zeigt, blieb das Potential während 7 Stunden auf einem sehr niedrigen Wert (— 0,55 Volt) konstant, welcher wohl als das Reduktionspotential anzusehen ist. Merkwürdig ist es, dass dabei schlechte Stromausbeuten erhalten wurden. Dies erklärte sich jedoch durch eine Verschmierung der Kathode; denn als nach 4 h 45' die Kathode gereinigt und ausgeglüht wurde, stiegen die Stromausbeuten wieder an.

Versuchs-zeiten	Potentiale	Ausbeuten in %en.	Versuchs-zeiten	Potentiale	Ausbeuten in %en.
0'	—0,63		3 h 50'	—0,55	
10'	—0,53	50	4 h 35'	—0,55	13
30'	—0,55	47	4 h 45'	—0,55	5
45'	—0,55	27	6 h 5'	—0,55	18
1 h 40'	—0,55	17	6 h 45'	—0,55	14
2 h 45'	—0,55	19	8 h	—0,19	13

Im Verlauf des Versuches schäumte der Elektrolyt sehr stark, wodurch ein Teil der Kathodenflüssigkeit verloren ging. Daher kommt es auch dass schon nach 8 Stunden alles Helianthin verändert war, was der plötzliche starke Potentialanstieg und die Entfärbung des Elektrolyten anzeigte. Um das bei der Reduktion aus Helianthin entstehende p-Amidodimethylanilin nachzuweisen, wurde der Elektrolyt mit Natronlauge versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Abdampfrückstand der ätherischen Lösung wurde fraktioniert und ging zum grössten Teil zwischen 250–260° C über (Siedepunkt des p-Amidodimethylanilins bei 257° C). Das Destillat welches nach einiger Zeit krystallisierte, gab mit Eisenchlorid und Schwefelwasserstoff in saurer Lösung Methylenblau. Der Schmelzpunkt wurde statt zu 41° C zu 39° C gefunden.

Versuch mit p-Amidoazobenzol.

Der Versuch mit Helianthin zeigte, dass die Reduktion schon bei einem ausserordentlich niedrigen Potential (— 0,55 Volt) vor sich geht. Es lässt sich annehmen, dass auch andere Azokörper bei gleichem Potential reduziert werden können. Um diese Vermutung zu prüfen, wurde ein Versuch mit p-Amidoazobenzol ausgeführt, welcher das erwartete Resultat ergab.

Angewandt wurden 5 gr. p-Amidoazobenzol und 180 ccm einer 0,25-atomaren salzsauren Titanchloridlösung. Die Kathode bestand aus Platin; als Stromdichte wurde 1 Amp. gewählt. Das Amidoazobenzol hatte sich nur teilweise gelöst,

da sein salzsaures Salz in Salzsäure schwer löslich ist. Die Stromausbeuten schwankten sehr stark, wahrscheinlich infolge der Bedeckung der Kathode mit Ueberzug. Das Potential der Lösung stellte sich gleich auf — 0,54 bis — 0,55 Volt ein und blieb während des ganzen Versuches konstant. Nach 5 Stunden stieg es plötzlich sehr stark an. Der Versuch wurde daher unterbrochen und die Untersuchung auf das entstandene Phenylendiamin vorgenommen.

Versuchs-zeiten	Potentiale	Ausbeuten in %en.	Versuchs-zeiten	Potentiale	Ausbeuten in %en.
0'	—0,63		2 h 25'	—0,54	70
20'	—0,54	42	3 h 15'	—0,55	62
30'	—0,54	48	4 h 30'	—0,55	72
45'	—0,54	40	5 h 30'	—0,25	
1 h 55'	—0,55	65			

Zu diesem Zwecke wurde der Elektrolyt alkalisch gemacht und ausgeäthert und der durch Verdunstenlassen des Aethers erhaltene Rückstand zur Ueberführung der Basen in Chlorhydrate mit Salzsäure zur Trockne verdampft. Der Rückstand der Salze von Anilin und Phenylendiamin wurde in wenig Wasser gelöst und das Salz des Phenylendiamins mit Salzsäuregas ausgefällt und abfiltriert. Aus dem Salz wurde das Diamin mit NaOH freigemacht und sein Schmelzpunkt zwischen 145—146° C (statt 147° C) gefunden.

Versuch mit Nitrosodimethylanilin.

Dieser Versuch wurde mit der gleichen Menge der Titanchloridlösung wie bei dem vorigen Versuche nach Zusatz von 5 gr. Nitrosodimethylanilin ausgeführt. Der Nitrosokörper löste sich erst im Verlaufe der Elektrolyse vollständig. Die Lösung zeigte ein Anfangspotential von — 0,77 Volt, also ein tieferes Potential als die Titanlösung selbst. Auch während der ganzen Elektrolyse blieb dieses Potential unter dem Titanpotential, stieg aber sofort, nach dem Verbrauch der berech-

neten Strommenge (3,5 Amp. Std. nach 3 h 55'). Die Stromausbeuten waren während der Reduktion sehr hoch, fielen aber gegen Schluss etwas ab und verringerten sich mit dem Verschwinden des Nitrosokörpers ziemlich stark. Das Reduktionspotential des Nitrosokörpers liegt also ungefähr bei — 0,70 Volt.

Versuchszeiten	Potentiale	Ausbeuten in %en.	Versuchszeiten	Potentiale	Ausbeuten in %en.
0'	—0,77	100	3 h 30'	—0,68	75
15'	—0,71	100	3 h 55'	—0,67	62
40'	—0,70	100	4 h 40'	—0,19	42
2 h 35'	—0,70	100	4 h 55'	—0,15	
3 h	—0,69	100			

Um das Reduktionsprodukt (p-Amidodimethylanilin) zu isolieren, wurde ähnlich verfahren wie bei den Versuchen des Elektrolysenproduktes des Helianthins. Es wurden so 4,3 gr. Amidodimethylanilin erhalten (theoretisch 4,5 gr.), sodass fast eine theoretische Ausbeute erzielt wurde. Der Amidokörper wurde durch seinen Schmelzpunkt, der zu 38° C gefunden wurde und durch die Methylenblaureaktion identifiziert.